

**VALORACION COMO FUENTE DE ENERGIA MEDIANTE CARBONIZACION HIDROTÉRMICA DEL RACIMO
DE FRUTA VACIA Y LODOS DE PROCESO PROVENIENTES DE LA EXTRACCION DE ACEITE DE PALMA**

CINDY LORENA GARCIA PINTO



**UNIVERSIDAD DEL NORTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRIA DE INGENIERÍA MECÁNICA, ÉNFASIS EN ENERGÍAS
BARRAQUILLA, ATLÁNTICO
2018**

**VALORACION COMO FUENTE DE ENERGIA MEDIANTE CARBONIZACION HIDROTÉRMICA DEL RACIMO
DE FRUTA VACIA Y LODOS DE PROCESO PROVENIENTES DE LA EXTRACCION DE ACEITE DE PALMA**

CINDY LORENA GARCIA PINTO

**Tesis de maestría presentada como requisito para optar por el título de Magister en Ingeniería
Mecánica con énfasis en Energías**

**Director: ANTONIO JOSÉ BULA SILVERA, Ph.D.
Codirector: ANDRÉS FELIPE ALDANA RICO, M.Sc.**

**UNIVERSIDAD DEL NORTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRIA DE INGENIERÍA MECÁNICA, ÉNFASIS EN ENERGÍAS
BARRAQUILLA, ATLÁNTICO
2018**

Este documento contiene información confidencial propiedad intelectual del Grupo de Investigación en Uso Racional de la Energía y Preservación del Medio Ambiente (UREMA) de la Universidad del Norte; se entrega a quien interese con el entendimiento que lo utilizará exclusivamente en la revisión y evaluación de su contenido y que lo mantendrá en forma confidencial, guardándolo contra inspección de terceras personas no autorizadas explícitamente por la Universidad del Norte.

Nota de aceptación:

Presidente del Jurado

Ing. Marco Sanjuan, Ph.D

Ing. Carlos Pacheco, Ph.D

Ing. Julián Yepes, M.Sc

Vo.Bo. Tutor de la Investigación

Ing. Antonio José Bula Silvera, Ph.D.
Dpto. De Ingeniería Mecánica – Uninorte
Uninorte Barranquilla, 2018

Vo.Bo. Co-tutor de la Investigación

Ing. Andrés Felipe Aldana Rico, M.Sc.
Dpto. De Ingeniería Mecánica –
Barranquilla, 2018

DEDICATORIA

A Dios.

Por darme sabiduría, constancia y bienestar, por no abandonarme en los momentos difíciles que he pasado y por todas las personas que puso en mi camino durante mis estudios de posgrado. Estaré toda la vida agradecida con Él.

A mis Padres.

Y especialmente a mi mamá, quién estuvo allí presente para ayudar en todo lo que pudiera para poder cursar mis estudios de la mejor manera, sin que me faltara nada en momentos en que la situación se tornó difícil y además de que pudiera llevar a cabo cada una de las páginas de este trabajo.

A mi esposo

Quién sufrió por mis ausencias largas por mis estudios en otra ciudad, sin embargo, gracias a su comprensión y paciencia aportó enormemente en la finalización exitosa de esta etapa de mi vida y en el desarrollo de este trabajo.

A mis familiares

Especialmente a mi hija Lorena y mi hermana Ledys Paola, quienes directa o indirectamente estuvieron allí comprendiendo e impulsando para culminar esta maravillosa etapa.

A mis tutores.

Antonio Bula y Andrés Aldana, por brindar conocimiento, tiempo y apoyo. ¡Este esfuerzo también es de ustedes!.

A mis amigos.

Johnnys, Andrés y Natalia, sin ustedes jamás este trabajo fuese posible. ¡El equipo Subcrítico tuvo los mejores frutos!

AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque siempre está en todo lo que hago.

A mi esposo Miguel Ángel, por toda su comprensión y paciencia. Por su ayuda además con nuestro hijo Julián.

A mi Mamá Edelsy, mi hija Lorena y hermana Ledys Paola, por todo el apoyo en tiempo y comprensión.

A mi amigo y co-tutor Andrés Aldana, quién a conocí durante mis estudios de maestría y durante ese tiempo y en lo que tomó el desarrollo de esta investigación, me transmitió enseñanzas valiosas.

A mi amigo Johnnys, quien estuvo en todo momento durante la ejecución de este trabajo, quién invirtió enormes cantidades de tiempo en la ejecución de los experimentos, ¡mil gracias! ya que sin él, este proyecto de investigación no fuese posible.

Al profesor Antonio Bula por su gran apoyo, orientación, paciencia y enseñanzas durante mi paso por la Universidad del Norte y en el desarrollo de esta investigación.

A mis compañeros y amigos de posgrado por su grata acogida y apoyo incondicional durante todo este tiempo, especialmente a Johnnys, Andrés, Natalia, Arnold, Diego, Ana, Jesús, Yuhán, Albert y Wilmer.

A Juan Carlos Urueta, José Urbina y Alex Weber, de la empresa PALMACEITE, por su confianza, apoyo y colaboración en el aporte de la materia prima objeto de estudio de esta investigación.

Al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad del Norte y a su planta docente, por los recursos y asesorías puestos a disposición durante el desarrollo de esta investigación.

A Colciencias y el Departamento del Magdalena, por permitirme estudiar este posgrado a través del crédito-beca de la Convocatoria 672 del Programa de Formación de Capital Humano para las Regiones, de la cual fui beneficiaria.

Y especial agradecimiento a todas aquellas personas que, con sus conocimientos profesionales y técnicos, así como tiempo aportado y hasta recursos económicos contribuyeron significativamente en el desarrollo de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION	9
1.1. PROBLEMÁTICA	10
1.2. JUSTIFICACIÓN	11
2. MARCO TEORICO	13
3. ESTADO DEL ARTE.....	17
4. GENERALIDADES DE LA MATERIA PRIMA A UTILIZAR	22
4.1. DESCRIPCION DE LA PALMA DE ACEITE	22
4.2. PROCESAMIENTO DE LA PALMA DE ACEITE	22
4.3. RACIMO VACÍO DE PALMA (RAQUIS)	23
4.3.1. Generación, Características y Composición	23
4.3.2. Manejo del residuo e impactos ambientales producidos	24
4.4. LODOS DE PROCESOS (EFLUENTE FINAL).....	25
4.4.1. Generación, Características y Composición	25
4.4.2. Manejos del residuo e impactos ambientales producidos.....	27
5. OBJETIVOS	28
5.1. OBJETIVO GENERAL	28
5.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	28
6. MATERIALES Y METODOS	29
6.1. MATERIALES.....	29
6.1.1. Preparación de la Muestra	29
6.2. EQUIPO DE TRATAMIENTO HIDROTERMICO (REACTOR).....	30
6.3. METODOLOGIA	30
6.4. DISEÑO EXPERIMENTAL	33
6.4.1. Etapas Experimentales	33
6.4.1.1. Primera Etapa.....	33
6.4.1.2. Segunda Etapa.....	40
7. RESULTADOS Y DISCUSION	42
7.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES PRIMERA ETAPA.....	42
7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES SEGUNDA ETAPA.....	57
8. CONCLUSIONES.....	68

9. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	70
10. REFERENCIAS	71
ANEXOS	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características del efluente líquido sin tratar	13
Tabla 2. Análisis elemental y Próximo del Raquis	24
Tabla 3. Caracterización fisicoquímica del efluente final	27
Tabla 4. Diseño de mezcla de Vértices Extremos para cada catalizador	35
Tabla 5. Diferentes modelos matemáticos para la predicción del Poder Calorífico Superior	36
Tabla 6. Diseño Factorial Completo 2^3 con 6 puntos centrales.....	41
Tabla 7. Contenido de Volátiles, Cenizas y Carbón Fijo en las muestras analizadas – Etapa 1.....	42
Tabla 8. Resultado experimento diseño de mezcla Vértices Extremos. Mezcla 1	43
Tabla 9. Resultado experimento diseño de mezcla Vértices Extremos. Mezcla 2	43
Tabla 10. Análisis de Varianza para los factores Concentración de Raquis, Lodos y Catalizador en Mezcla 1	43
Tabla 11. Análisis de Varianza para los factores Concentración de Raquis, Lodos y Catalizador en Mezcla 2	44
Tabla 12. Efectos estimados del modelo completo para la Mezcla 1	44
Tabla 13. Análisis de Varianza y estadísticos para el modelo de Mezcla 1.....	45
Tabla 14. Valores codificados de los componentes.....	46
Tabla 15. Efectos estimados del modelo completo para la Mezcla 2	47
Tabla 16. Análisis de Varianza y estadísticos para el modelo de Mezcla 2.....	47
Tabla 17. Resultados de la prueba t pareada entre tipo de catalizadores empleados	49
Tabla 18. Prueba de Diferencia de Medias para cada Catalizador y Variable de respuesta.....	52
Tabla 19. Contenido de Volátiles, Cenizas y Carbón Fijo en las muestras analizadas – Etapa 2.....	57
Tabla 20. Resultados del diseño factorial Completo 2^3 con $n=6$	58
Tabla 21. Datos utilizados para establecer la Regresión	61
Tabla 22. Análisis de Varianza del modelo de Regresión.....	62
Tabla 23. Comparación entre carbón fijo del raquis crudo y el obtenido mediante HTC	65
Tabla 24. Comparación de niveles de Energía inicial y final	65
Tabla 25. Datos de producción por Tonelada de Racimo de Fruta Fresca (TonRFF)	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clasificación de Tecnologías de Conversión de biomasa.....	14
Figura 2. Clasificación del proceso hidrotérmico de la biomasa con respecto al diagrama de fase presión-temperatura del agua	15
Figura 3. Palma de aceite africana.....	22
Figura 4. Racimo de fruta de palma y fruto	23
Figura 5. Racimo vacío o Raquis	24
Figura 6. Raquis en sitio de acopio	25
Figura 7. Muestra de efluente final (lodo)	26
Figura 8. Vista panorámica de laguna de oxidación para el tratamiento de efluentes	26
Figura 9. Muestra preparada	29
Figura 10. Unidad de tratamiento Hidrotérmico (reactor)	30
Figura 11. Representación gráfica de la metodología	32
Figura 12. Región Experimental del Diseño Vértices Extremos	34
Figura 13. Muestra procesada en reactor.....	35
Figura 14. Preparación de muestras para determinación de material volátil y cenizas.....	37
Figura 15. Determinación de Volátiles.....	38
Figura 16. Determinación de Cenizas	39
Figura 17. Contornos de la Superficie de respuesta – Mezcla 1	45
Figura 18. Gráfico de trazas para Mezcla 1	46
Figura 19. Contornos de la Superficie de respuesta – Mezcla 2	48
Figura 20. Gráfico de trazas para Mezcla 2	48
Figura 21. Influencia de la concentración de Catalizadores en Variables de respuesta Rendimiento y Poder Calorífico.....	50
Figura 22. Influencia de la Concentración de Catalizadores en Variable de respuesta Energía	51
Figura 23. Comportamiento de la Variable de respuesta Energía, en ausencia de catalizador.....	51
Figura 24. Gráfico de Normalidad – Mezcla 2	53
Figura 25. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Raquis – Mezcla 2	53
Figura 26. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Lodo – Mezcla 2	54
Figura 27. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Catalizador – Mezcla 2	54
Figura 28. Gráfico de Residuales contra corrida – Mezcla 2	55
Figura 29. Superficie de contorno	56
Figura 30. Gráfica de superficie en ternario.....	56
Figura 31. Gráfica de Probabilidad Normal de efectos – Variable: Energía	58
Figura 32. Gráfica de Pareto – Variable: Energía.....	59
Figura 33. Gráfico de Normalidad	59
Figura 34. Histograma de residuales	60
Figura 35. Gráfica de contorno – Agitación: 600 rpm.....	62
Figura 36. Gráfica de contorno – Agitación: 800 rpm.....	63
Figura 37. Gráfica de contorno – Agitación: 1000 rpm.....	63
Figura 38. Gráfica de Superficie para Agitación: 1000 rpm	64
Figura 39. Niveles de Energía del raquis crudo y el raquis procesado	66

RESUMEN

El raquis de palma de aceite y los lodos de proceso son residuos orgánicos en gran volumen de difícil manejo, generados durante el proceso de extracción del aceite de palma. La carbonización hidrotérmica siendo una tecnología termoquímica, es empleado en el tratamiento de los residuos orgánicos antes mencionados para la obtención hidrocarbón. Se realizó el proceso en dos etapas: primero estableciendo la mejor mezcla de raquis-lodo-catalizador y segundo ensayando variando las condiciones operacionales del reactor con el objeto de conseguir una región de operación. Se probaron dos catalizadores (ácido acético e Hidróxido de Sodio), escogiendo el Hidróxido de Sodio por dar mejores resultados en Rendimiento, Poder Calorífico y Nivel de Energía. La mezcla óptima encontrada fue de 11 gramos de raquis, 85 gramos de lodo y 4 gramos de catalizador NaOH y la región de operación se estableció en 200°C – 225°C de temperatura, 60 – 90 minutos de tiempo de proceso y agitación fijada en 1000 rpm. Se encontró diferencias significativas en el contenido de Carbón Fijo del hidrocarbón obtenido, se observaron incrementos de hasta el 54.97% con respecto al Carbón Fijo inicial del raquis crudo, obteniéndose valores entre 21 – 26% de Carbón Fijo y valores de Poder Calorífico Superior de 17200 – 19300 KJ/kg, evidenciando la fijación del carbono y densificación de la energía en un hidrocarbón. Los mayores niveles de Energía obtenidos fueron de 252 – 255 KJ y las ganancias de energía en comparación con el raquis crudo fueron de 16KJ en promedio por cada 0,11kg de raquis procesado.

Palabras clave: Carbonización hidrotérmica, Palma de aceite, Raquis, lodo de proceso, hidrocarbón, Carbón Fijo, Poder Calorífico Superior.

1. INTRODUCCION

En Colombia, el sector agroindustrial es uno de los sectores económicos más importantes que posee el país, pese a que la base económica del territorio, se basa en la economía extractiva. Colombia es el primer productor de América y el cuarto en el mundo, así mismo, en el país la palma de aceite es el segundo cultivo en tierra arable después del café y el primer cultivo agroindustrial [1], por esta razón la actividad de producción de aceite de palma es destacable dentro del sector, la cual es una actividad que, como cualquier otra actividad humana, genera residuos tanto sólidos como líquidos, con la necesidad de ser gestionados adecuadamente. Por otra parte, los requerimientos energéticos en cualquier parte del mundo y en cualquier actividad son un hecho, y como el uso de combustibles fósiles tiene sus impactos negativos al ambiente (cambio climático), la búsqueda de alternativas a este tipo de combustibles tradicionales, se hace relevante actualmente.

Una de las empresas importantes del sector es PALMACEITE, la cual produce aceite de palma y palmiste mediante el proceso de prensado del fruto de la palma aceitera, en esta operación se generan residuos sólidos como el Raquis y residuos líquidos como los efluentes líquidos o lodos de proceso, residuos que tienen alta carga orgánica. Esto conlleva a plantear posibilidades de investigación para buscar el mejor tratamiento de estos residuos y así aprovechar su potencial energético. Estos residuos tradicionalmente han sido manejados como fertilizantes (en el caso del Raquis) y en lagunas de oxidación (en el caso de los efluentes líquidos), sin embargo, de esta manera no solo se deja de aprovechar un recurso valioso, sino que, se presentan impactos ambientales negativos. Para el tratamiento de la biomasa, existen diversas tecnologías probadas que ayudan a la conversión de los residuos orgánicos a combustibles limpios. Una de estas tecnologías es la Carbonización Hidrotérmica, la cual tienen como fundamental función densificar la energía de la biomasa utilizando agua para la producción de un producto sólido combustible (hidrocarbón), pues aprovecha las propiedades del agua como solvente no polar cuando se alcanzan condiciones subcríticas (presiones menores a 221 atm y temperaturas entre los 100°C y 374°C) [2][3]. El lodo de proceso generado en la planta de extracción de aceite de palma, es mayoritariamente constituido por agua, por lo que se busca reemplazar el agua de trabajo del proceso hidrotérmico por lodo, y ver si contribuye de la misma manera como lo hace el agua sola. Lo anterior, abre la oportunidad de desarrollar procesos termoquímicos usando los efluentes líquidos en estas condiciones como medio de trabajo, optimizando el uso de agua para la producción del hidrocarbón. Por lo tanto, esta investigación tiene como objetivo la generación de hidrocarbón a partir los desechos de palma (Raquis y Lodos de proceso) mediante la aplicación de la tecnología Carbonización Hidrotérmica.

Inicialmente se efectúa la revisión de diferentes tecnologías de conversión de biomasa a productos energéticos, indicando sus ventajas y/o desventajas, así como una mirada al proceso de conversión de biomasa en condiciones subcríticas del agua. De igual forma, se expone la problemática, la relevancia de la investigación, su contribución al ámbito ambiental y las generalidades teóricas en las que se basa este trabajo, como lo es la revisión del estado de arte de la tecnología a emplear.

Así mismo, se presentan los objetivos, general y específicos, que se trazaron para esta investigación, la metodología planteada, incluyendo una breve presentación de los equipos y materiales empleados para la ejecución de los experimentos y la descripción de los diseños de experimentos

desarrollados que ayudaron a contribuir con los resultados encontrados. En último lugar, se presentan las conclusiones a las que se llegaron y las recomendaciones a futuras investigaciones.

1.1.PROBLEMÁTICA

En los últimos años, el sector palmero colombiano ha tomado un gran auge, donde la producción nacional de aceite de palma ronda los 1,3 millones de toneladas y con exportaciones de más de 400.000 toneladas, convirtiéndose en el cuarto productor del mundo y el primero de América, ubicando además este cultivo como el principal a nivel agroindustrial [1]. Como cualquier otra actividad, la producción de aceite de palma genera subproductos y residuos los cuales deben ser gestionados adecuadamente. Entre los residuos generados se encuentran la fibra de mesocarpio, las cáscaras de palmiste o cuesco, los racimos de fruta vacía denominada raquis [2] y los efluentes líquidos conformando los lodos de proceso.

El aceite de palma purificado constituye aproximadamente el 20% en peso del material cosechado [3], mientras que el racimo de fruta vacía, representa aproximadamente el 60% [4] y el porcentaje de efluentes líquidos producidos por cada tonelada de fruta fresca es aproximadamente 70 – 80% [5]. Debido a estos volúmenes de residuos, es necesario encontrar alternativas de tratamiento y/o eliminación, evitando los impactos ambientales asociados.

Actualmente, el raquis de palma es utilizado como fertilizante en las plantaciones, sin embargo, éstos residuos se producen a mayores cantidades de las requeridas por las plantaciones [4], por lo que su aplicación excesiva puede provocar inmovilizaciones de nutrientes, anaerobiosis si las capas de este material son gruesas, además de contribuir en la proliferación de vectores como ratas y moscas, constituyendo un peligro para la salud de los animales y personas [6]. El excedente de este material, es dejado en el sitio de procesamiento de aceite, provocando además de los problemas mencionados, espacios de disposición insuficientes, emisión de olores ofensivos, gas metano [3] y contaminación visual. Por lo anterior, se ha buscado alternativas de uso del raquis con fines energéticos gracias a su composición lignocelulósica, pero a causa su alta humedad normalmente superior al 50%wb. [5], el empleo de éste material en las tecnologías convencionales de generación de energía no es posible sin un pre-tratamiento.

Por otro lado, por cada tonelada de aceite crudo de palma, se calcula que son utilizados de 5 a 7,5 toneladas de agua y de ahí más del 50% de esta agua conforman los efluentes líquidos de la planta [7], que son dirigidos a un sistema de lagunas de oxidación para su tratamiento y cumplir de esta manera con la normativa ambiental, aunque en dichas lagunas, por el mismo proceso de oxidación, es generado un biogás el cual no es recuperado posteriormente, sino liberado al ambiente. Esta cantidad de agua tiene gran contenido de carga orgánica con potencial de contaminar suelos (alrededor de 25000 y 44300 de DBO y DQO respectivamente) [7], cursos de agua cercana a las plantas de extracción de aceite, olores ofensivos además de las emisiones de gases de efecto invernadero, siendo indispensable buscar alternativas que ayuden a reducir las cantidades de agua que son llevadas a lagunas de oxidación.

Los residuos generados por las fábricas de aceite de palma se caracterizan por tener un alto valor energético así como alto contenido de materia orgánica [5]. El cuesco y la fibra son utilizados como combustible interno [8], mientras que el raquis y los lodos de proceso son enviados como fertilizantes y a las lagunas de oxidación respectivamente, no siendo esto suficiente como ya se ha

mencionado, por lo que es indispensable explorar alternativas de solución diferente a las ya implementadas para este flujo de residuos buscando una sostenibilidad de la producción tanto económica, como ambiental y energética.

1.2.JUSTIFICACIÓN

Con el incremento de la producción de aceite de palma, se aumentan los residuos generados y los requerimientos energéticos, convirtiéndose la gestión de los mismos en una prioridad y así asegurar un futuro viable para la industria palmera [8]. El empleo de residuos biológicos o biomasa como materia prima en los procesos de conversión de energía brinda dos beneficios importantes: reducción de residuos y producción de energía [9][10]. Los residuos de raquis y lodos de proceso producidos durante la extracción de aceite de palma, son biomasa disponible con potencial de convertirse en energía limpia, renovable y sostenible con CO₂ neutral en reemplazo de los combustibles fósiles [11].

Para el uso de esta biomasa como materia prima en la generación de energía es un gran reto debido que la alta humedad, baja densidad aparente, naturaleza hidrófila y bajo poder calorífico, limitan la facilidad de uso, por ello surge la necesidad de utilizar una tecnología capaz de mejorar estas características antes de utilizar este material como combustible [11][12][13]. Los procesos termoquímicos son una buena opción para mejorar estas características, pues no están limitados por la composición de la biomasa o los desechos orgánicos, utilizan reacciones químicas a alta temperatura para convertir estos elementos en gas, sólido o combustibles líquidos. Entre los procesos termoquímicos se encuentran la combustión directa de la biomasa que genera calor y electricidad, la gasificación produce gas de síntesis (syngas) y la pirólisis produce bio-aceites líquidos. Sin embargo, todos estos procesos requieren una biomasa con un contenido de humedad relativamente bajo, generalmente menos de 30% en peso [14].

Otros procesos termoquímicos es la gama de los tratamientos hidrotérmicos, los cuales ofrecen mayores ventajas para la conversión de biomasa que los anteriores procesos: conversión de la biomasa en presencia de agua, densificación de la energía, reducción del volumen, alta eficiencia de conversión y temperatura de operación relativamente baja en comparación a los otros métodos térmicos [15][16]. El tratamiento hidrotérmico de la biomasa genera productos acuosos y sólidos (biochar), líquidos (bio-oil) y gaseosos (principalmente dióxido de carbono). Las diferentes cantidades y propiedades de cada uno de estos productos se darán dependiendo de las condiciones de tratamiento empleado [16].

Entre los tratamientos hidrotérmicos, la carbonización hidrotérmica (HTC por la siglas en inglés) tiene la ventaja de operar a una baja temperatura (de 180 a 260°C) y una baja presión o presión autógena [17], además de densificar la energía y reducir el volumen de los residuos. Por otra parte, el proceso de calentamiento es energéticamente muy favorable, porque la energía necesaria para calentar el agua (en un sistema cerrado a condiciones de saturación) es muy pequeño en comparación con los procesos termoquímicos tradicionales (2,4 veces menos) [18]. El raquis o racimo de fruta vacía es un material de bajo costo por su alta disponibilidad en las plantas extractivas de aceite de palma con potencial para la producción de productos carbonosos densificados en energía tal como es posible con la HTC [19][2]. Así mismo, la recuperación de energía de los lodos

de proceso empleando esta tecnología es posible, convirtiéndose esta alternativa en una opción prometedora en términos de costo e impacto ambiental [9].

En vista de que una planta extractora de aceite de palma produce residuos equivalentes a casi tres veces la cantidad de petróleo producido por la biomasa, representando un gran potencial para aumentar la eficiencia energética del proceso extractivo [5], es indispensable realizar investigación en este campo, y como se ha observado las diferentes ventajas a favor de la tecnología HTC, dicha tecnología contribuirá al aprovechamiento de la energía que hoy se desperdicia, contribuyendo a un crecimiento sostenible continuo, ayudará a reducir las cantidades de desechos acumulados, disminuirán los impactos ambientales indeseados, permitiendo además ingresos adicionales, la creación de una nueva industria y empleos prometedores [8].

1.3.RESULTADOS ESPERADOS

- Desarrollo de nuevo conocimiento en el tratamiento hidrotérmico de raquis y lodos generados en el proceso de extracción de aceite, utilizando la tecnología carbonización hidrotérmica.
- Divulgación de resultados obtenidos con la investigación realizando sometimiento de artículo científico.
- Identificación de nuevos proyectos de investigación que pueden llegar a surgir durante la presente investigación.

2. MARCO TEORICO

Después del carbón y el petróleo, la biomasa forma el tercer mayor recurso de energía primaria del mundo [20]. La biomasa es una sustancia orgánica que está compuesta principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, la cual está viviendo o ha vivido recientemente en el mundo y posee energía solar almacenada en sus enlaces moleculares. Algunos ejemplos de biomasa son los árboles, las algas, el maíz, el trigo, frutas, vegetales y los restos de cada uno de éstos desechados como residuos orgánicos domiciliarios o agroindustriales [21]. Como se observa, dentro de la categoría de la biomasa se encuentra los residuos agroindustriales, siendo los de interés el racimo de fruta vacía o raquis y los lodos de proceso. Este tipo de desechos varían su composición significativamente según la fuente generadora reportándose para el raquis una composición lignocelulósica de 38,1-59,7% en peso de celulosa, 16,8-22,1% en peso de hemicelulosas y 10,5-18,1% en peso de lignina [2], con una humedad del 50% el valor calorífico es de 8,16 MJ/kg [5], mientras que para los efluentes líquidos o lodos de proceso se tiene las características mencionadas en la tabla 1:

Tabla 1. Características del efluente líquido sin tratar

Parámetro	Unidad	Rango
pH	-	4-5
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO)	mg/L	25000 – 65714
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L	44300 – 102696
Sólidos Totales	mg/L	40500-72058
Sólidos Suspendidos (SS)	mg/L	18000 – 46011
Sólidos Volátiles (SV)	mg/L	34000 – 49300
Grasas y aceites	mg/L	4000 – 9341
Nitrógeno Amoniacal (NH₃-N)	mg/L	35 – 103
Nitrógeno Total (NT)	mg/L	750 - 770

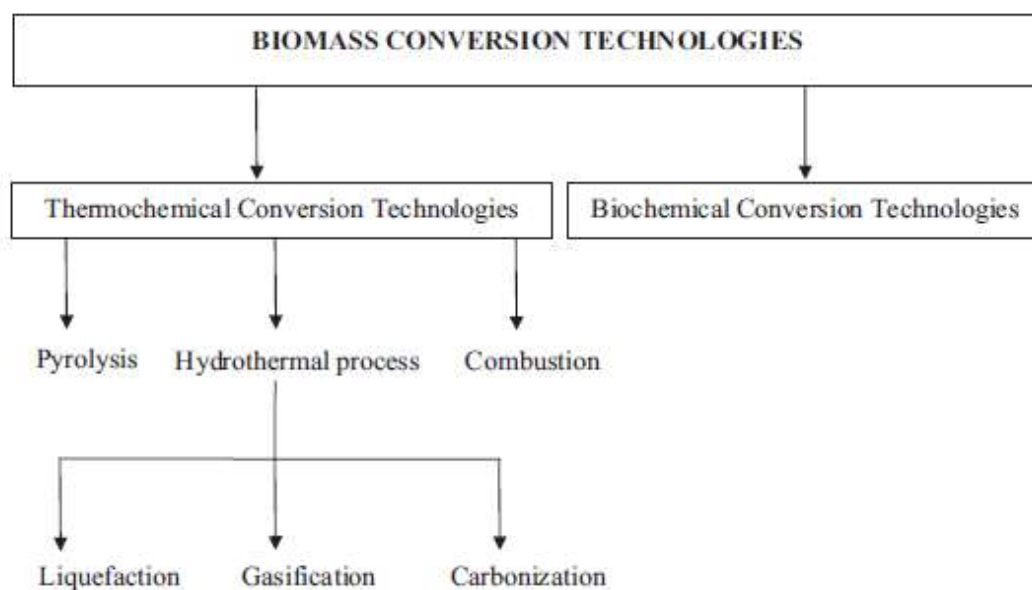
Adaptado de fuente: [7]

La biomasa lignocelulósica, siendo los materiales orgánicos más abundantes en la tierra, tiene gran potencial de ser materia prima para la producción de combustible, calor y energía eléctrica y él interés de usar estos materiales en reemplazo de los combustibles convencionales viene incentivado por la preocupación ambiental, el cambio climático y el agotamiento de recursos no renovables como los combustibles fósiles [16], puesto que la conversión de la biomasa a energía se considera que es carbono neutro [20].

La base del proceso de HTC inició por gracias a las investigaciones de Bergius y Specht publicadas en el año 1913 [50] quienes describieron la conversión de la celulosa en un material rico en carbono, llevando a cabo experimentos sobre una mezcla de celulosa y agua calentada en un recipiente cerrado a temperatura de funcionamiento entre 250-310°C. El producto obtenido fue un residuo negro sólido con una relación de oxígeno a carbono baja (O/C = 0,1-0,2) sugiriendo un proceso de conversión exitoso [3]. Más tarde, Bergius en el año 1927 en la Conferencia Chemical Society dio a conocer el trabajo “*Contribuciones a la teoría de la formación de carbón*” (Titulo en idioma original: Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung) el cual fue publicado posteriormente en el año 1928 [51]. Por otro lado, como las investigaciones en esta área empezaron a tomar interés, los investigadores

Von E. Berl y A. Schmidt siguieron los pasos de Bergius y publicaron el trabajo “*Sobre el comportamiento de la celulosa en el calentamiento de agua*” (Título en idioma original: Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser), En este trabajo se indagó el comportamiento de la celulosa en rangos de temperatura definidos [52]. Posterior a esto, surgieron una serie de estudios alrededor de esta nueva tecnología, donde los productos carbonosos se prepararon experimentalmente mediante calentamiento térmico subcrítico y supercrítico en medio acuoso e investigando su comportamiento, ensayando dicha tecnología con diversos materiales y variando las condiciones experimentales como la utilización de ceras y resinas en medio neutro, celulosa y lignina tanto en medio neutro como en medio alcalino [53][54][55][56][57], luego las investigaciones se fue tornando más detalladas en cuanto a los mecanismos de reacción, parámetros influyentes, caracterización de los productos obtenidos, y posibles usos de la tecnología [58][59][60][61][62][63][64], hasta volverse más específicas y abundantes como ocurrió a partir del año 2000, que iniciaron las investigaciones en masa de la HTC en diversas partes del mundo [65][66][67] buscando llenar lagunas de conocimiento existentes. La Carbonización hidrotérmica HTC hace parte de las tecnologías actuales de conversión de biomasa, la cual procede de los tratamientos de conversión termoquímica del tipo hidrotérmico, en la **Figura 1** se aprecia la clasificación de tecnologías actuales para la conversión de biomasa.

Figura 1. Clasificación de Tecnologías de Conversión de biomasa



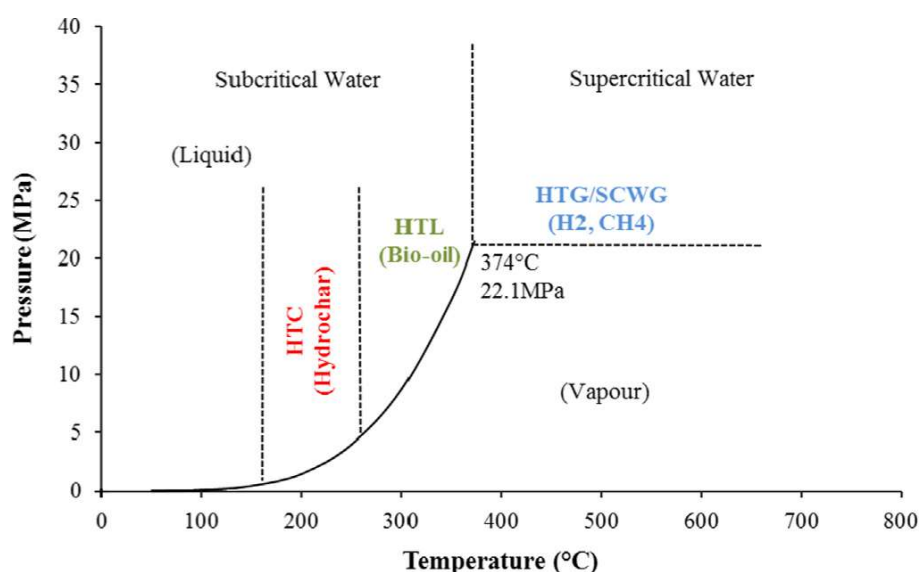
Tomado de la fuente: [21]

El proceso hidrotérmico trabaja bajo dos rangos de operación condicionado por el punto crítico del agua (374 °C y 22,1 MPa) [21]: condiciones subcríticas y condiciones supercríticas del agua. Para procesos con temperaturas inferiores al punto crítico el agua estará en condición subcrítica y para procesos con temperaturas superiores, estará en condición supercrítica. El proceso de HTC consiste en que la materia orgánica en presencia de agua, estando herméticamente sellada y bajo una atmósfera inerte, sea expuesta a temperaturas entre 180 a 260°C, a presiones que oscilen entre el

nivel autogenerado por la temperatura y 6 MPa. Como puede observarse, el rango de operación de la HTC ocurre por debajo del punto crítico del agua, por lo que se trabaja en condiciones subcríticas y a esta temperatura con la presión generada y la atmósfera inerte, el agua aún se mantiene en estado líquido. En esta condición de operación, el agua modifica su polaridad, comportándose de forma similar a un solvente orgánico, mientras que su producto iónico K_w aumenta hasta tres órdenes de magnitud. Las propiedades del agua adquiridas en durante la condición subcrítica, hacen que haya una mejor solubilidad de compuestos orgánicos y se aumente las actividades catalíticas para las reacciones ácido-base como la hidrólisis de los bio-polímeros contenidos en la biomasa [14]. Es así como la HTC aprovecha la dependencia del agua a la temperatura y presión, pues ésta a temperatura y presiones normales posee una constante dieléctrica relativamente grande, de aproximadamente 80, lo cual se debe al fuerte enlace de hidrógeno y al aumentar los parámetros de temperatura y presión, la constante dieléctrica del agua disminuye a casi 5 cuando se va acercando a su punto crítico [20], es por ello que la presencia de agua suficiente es un elemento crítico del proceso HTC, porque a medida que aumentan las temperaturas, las propiedades físicas y químicas del agua cambia de manera significativa, llegando a imitar la de los solventes orgánicos [22].

En la **Figura 2** se puede apreciar la clasificación del proceso hidrotérmico de la biomasa con respecto al diagrama de fase presión-temperatura del agua.

Figura 2. Clasificación del proceso hidrotérmico de la biomasa con respecto al diagrama de fase presión-temperatura del agua



Tomado de la fuente: [23]

Durante la carbonización, se producen una serie de reacciones simultáneas, incluyendo hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización, y recondensación, dando lugar a la generación de un material rico en carbono de alta densidad de energía y de valor añadido que se refiere como hydrochar el cual en varias investigaciones [28][29][30][31][32] se ha demostrado que se puede usar en varias aplicaciones respetuosas del medio ambiente como remediación ambiental, mejoramiento del suelo y como fuente de energía [24]. En el proceso HTC, se producen tres

productos: hydrochar siendo principal producto, seguido por una fase líquida y pequeñas fracciones de gases compuesta mayoritariamente por CO₂. El proceso de HTC puede llevarse a cabo sin o con catalizador. En el caso de hacerse sin catalizador, sólo la muestra y el agua se calientan en un recipiente a presión, mientras que si el proceso se desea con catalizador, se ha investigado el empleo de ácido cítrico, iones metálicos y soluciones alcalinas como catalizadores [25][66].

El contenido de energía en el hydrochar depende de varios factores, entre ellos está el contenido de carbón y oxígeno de la materia prima usada, el tiempo y temperatura de reacción y volumen del reactor. Estos hallazgos han sido documentados en diferentes estudios, mostrando que el producto a obtener depende principalmente de la materia prima, los cambios en la temperatura de reacción y el tiempo de reacción [26][60][63][64][67]. Investigaciones anteriores [3][16][25][27][12] sobre el tratamiento hidrotérmico del raquis de palma y en lodos de plantas de tratamiento [68][69][70][71] han indicado una mejora en cuanto a calidad como combustible dado al aumento del contenido de carbono, a la densificación más alta de la energía con menores relaciones O/C y H/C si es comparado con la materia prima antes del tratamiento [27][12]. Se ha observado además en estudios [33][34][67] sobre el tiempo de retención y temperatura de reacción, que la variación del tiempo de retención tiene un efecto similar pero menor en la composición química del producto que la variación de la temperatura de reacción, es por ello que se intuye que la temperatura de reacción parece tener mayor influencia que el tiempo de retención [27]. Sin embargo, durante la producción de biochar, la biomasa sufre una serie de mecanismos de reacciones químicas complicadas y parcialmente comprendidas. La mayor parte de estas reacciones químicas son de alguna manera similares en todos los procesos de conversión termoquímica (como lo es la degradación y despolimerización), por lo que en los tratamientos termoquímicos la diferencia radica tanto en las condiciones de funcionamiento como el medio de reacción que se reutiliza para la producción de biochar [23], haciendo que varíen las vías de reacción que se dan en cada caso en particular.

3. ESTADO DEL ARTE

Al hacer una búsqueda del estado del arte de la tecnología Carbonización Hidrotérmica, se ha encontrado cómo ésta nace y cómo es que ha ido evolucionando a través del tiempo, observando los distintos enfoques que han tenido los diferentes investigadores, así como también los principales hallazgos en la implementación de esta tecnología y sus potenciales usos. A continuación, se presenta un recorrido en el tiempo de las principales investigaciones que han surgido alrededor de la Carbonización Hidrotérmica:

En el año 1913, en Halle an der Saale, Alemania. Inicia el proceso de carbonización hidrotérmica con la investigación **“Die Anwendung hoher drucke bei chemischen vorgängen und eine Nachbildung des entstehungsprozesses der steinkohle”** (*La aplicación de altas presiones en procesos químicos y una réplica del proceso de desarrollo del carbón*), desarrollada por los autores Bergius F. y Specht H., donde investigaron la aplicación de agua a altas presiones en reacciones químicas y simularon una réplica del proceso de producción de carbón.

Año 1928 en Heidelberg, Alemania. El investigador Friedrich Bergius en este año publicó en la revista *Naturwissenschaften* el trabajo denominado **“Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung”** (*Contribuciones a la teoría de la formación de carbón*) y que había sido presentado en la conferencia Chemical Society en Estocolmo en el año 1927.

Año 1928 en Darmstadt, Alemania. Los investigadores Von E. Berl y A. Schmidt siguieron los pasos de Bergius publicando en la revista (*Technische Hochschule Darmstadt*) el trabajo **“Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser”** (*Sobre el comportamiento de la celulosa en el calentamiento de agua*), ya que para ese entonces las investigaciones en esta área empezaron a tomar interés. En este trabajo en particular, se indagó el comportamiento de la celulosa en rangos de temperatura definidos, pero se encontraron con dificultades como las condiciones experimentales y el tipo de materia prima ya que esto difería de las investigaciones existentes, por lo que solo ciertos productos de descomposición se examinaron en detalle. A causa de esto se dificultó obtener una imagen uniforme y clara del comportamiento de la celulosa cuando se calentaba a diferentes rangos de temperatura hasta la temperatura crítica.

Año 1930 en Weinheim, Alemania. Los investigadores Von E. Berl, A. Schmidt y H. Koch, publicaron en la revista *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, el trabajo denominado **“Über die Entstehung der Kohlen”** (*Sobre el origen de los carbones*), el cual sería una primera entrega de una serie de trabajos alrededor del origen de los carbones producidos mediante diferentes condiciones hidrotérmicas. En el año 1932 también en Weinheim, Alemania, los investigadores Von E. Berl y A. Schmidt publicaron el trabajo: **“Über die Entstehung der Kohlen. II. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in neutralem Medium”** (*Sobre el origen de los carbones. II. La carbonización de celulosa y lignina en medio neutro*), desarrollándolo de forma similar al trabajo de Bergius, donde los productos carbonosos se prepararon experimentalmente mediante calentamiento térmico supercrítico en medio acuoso y se investigó su comportamiento. De igual manera, continuaron las publicaciones de Von E. Berl y A. Schmidt en ese mismo año con los trabajos **“Über die Entstehung der Kohlen. III. Die Inkohlung von Harzen und Wachsen in neutralem Medium”** (*Sobre el origen de los carbones. III. La carbonización de resinas y ceras en medio neutro*), **“Über die Entstehung der Kohlen. IV. Die Verschwelung der künstlichen Kohlen”** (*Sobre el origen de los carbones. IV. La*

carbonización de carbones artificiales) y **“Über die Entstehung der Kohlen. V. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in alkalischem Medium”** (**Sobre el origen de los carbones. V. La carbonización de la celulosa y la lignina en un medio alcalino**).

Año 1937 en Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos. Smith, R. C., y Howard, H. C. publicaron en la revista *Journal of the American Chemical Society* el trabajo **“Aromatization of cellulose by heat”**, donde estudiaron la celulosa pura del algodón, calentándola en rangos de temperatura de 190 a 400°C en una atmósfera de nitrógeno, encontrando alto contenido de carbono en los productos obtenidos a 250°C.

Año 1939 se comercializó por primera vez el proceso de alúmina de Bayer, el cual es la aplicación comercial más notable y conocida del procesamiento hidrotermal. El objetivo de este proceso era la recuperación de alúmina a partir del mineral de Bauxita.

Año 1953 en Kioto, Japón. W. Funasaka, C. Yokokawa publicaron en la revista *Journal of the Chemical Society* la investigación **“Coal chemistry, X. Formation of humin-substance from cellulose”**, donde trabajaron la lignina con tratamiento hidrotérmico e investigaron sus reacciones químicas para la formación de carbón artificial.

Año 1960. Schuhmacher, J. P., Huntjens, F. J., & Vankrevelen, D. W. publicaron en la revista *Fuel* el trabajo **“Chemical structure and properties of coal. 26. Studies on artificial coalification”**, enfocándose en la estructuras químicas y propiedades del carbón obtenido artificialmente.

Año 1974 en Bombay, India. Govindlal V. Khemchandani, Tribhangendu B. Ray y Samir Sarkar publicaron en la revista *Fuel* el trabajo de investigación **“Studies on artificial coal. I. Caking power and chloroform extracts”** donde, además de emplear el procedimiento habitual de preparación de carbón artificial mediante el tratamiento hidrotérmico, utilizaron también un método modificado en el que los vapores de alquitrán caliente se ventilaban antes de permitir que el autoclave se enfriara durante la noche, estudiaron el poder de apelmazamiento y rendimiento de extracción de cloroformo y confirmaron entre otros, los roles de la neutralidad o alcalinidad del medio y el material de partida sobre la capacidad de unión durante la formación de carbones artificiales.

Año 1989 en Columbus, Ohio, Estados Unidos. Edgel P. Stambaugh en el trabajo **“Hydrothermal Processing- Technology An Emerging”** publicado en *Materials & Design*, recopiló diversas aplicaciones de la tecnología Hidrotérmica en el artículo mencionado, exponiendo la versatilidad de la tecnología en el procesamiento de minerales para la producción de óxidos inorgánicos avanzados, la conversión de efluentes industriales a productos reciclables y/o de valor agregado mediante el proceso hidrotérmico por lixiviación y por precipitación.

Año 1994 en Innsbruck, Austria. Bobleter, O. emitió el trabajo **“Hydrothermal degradation of polymers derived from plants”** publicado en *Progress in polymer science*, donde evalúa la biomasa vegetal como recurso valioso en la química científica e industrial en comparación con otras materias primas utilizadas. Para ello hace un análisis que cómo afecta el proceso hidrotérmico a las diferentes biomásas.

Año 1999 en Orense, España. Los investigadores G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó en el artículo **“Hydrothermal processing of lignocellulosic materials”** publicado en *European Journal of Wood and Wood Products*, revisan la composición química de las materias primas potencialmente útiles para

el procesamiento hidrotérmico, así como los resultados informados sobre la cinética de la hidrólisis de hemicelulosa mediante tratamientos con agua, entre otros aspectos.

Año 2003 en Honolulu, Hawai. En este año, los investigadores Antal MJ Jr, Grønli M. publicaron en *Industrial & Engineering Chemistry Research* el artículo **“The Art, Science, and Technology of Charcoal Production”**, siendo una revisión general resumida del conocimiento de la producción y propiedades del carbón obtenido mediante carbonización de la biomasa, analizando las reacciones que suceden y descubriendo las características del producto obtenido y sus posibles aplicaciones

Año 2005 en Okayama, Japón. Los autores Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T., y Kishimoto, T. de la investigación **“Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products”** publicada en *Chemical Engineering Journal*, entregaron resultados del tratamiento hidrotérmico de biomasa de madera, usando las soluciones alcalinas NaOH, Na₂CO₃, KOH y K₂CO₃ como catalizadores, a una temperatura de 280°C por 15 minutos. Estudiaron la conversión y el rendimiento de los productos, así como los efluentes generados.

Año 2010 en Australia. Los investigadores Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., Smernik, R. J., Aitkenhead, W P., Arce, F. y Macías, F. en el trabajo **“Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover”** publicada en la revista *Australian Journal of Soil Research*, estudiaron las principales propiedades de los chars producidos a partir del rastrojo del maíz por pirólisis a 550°C (para producir biochar) y por carbonización hidrotérmica (para producir hidrochar). Los materiales carbonaceos fueron caracterizados por imágenes SEM, espectrofotometría FTIR, entre otras técnicas. Se determinaron parámetros como composición elemental, rendimientos y relaciones atómicas O/C y H/C.

Año 2013 en Singapur. Los autores Zhengang Liu, Augustine Quek, S. Kent Hoekman y R. Balasubramanian del artículo **“Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization”** publicado en *Fuel*, utilizaron la carbonización hidrotérmica para la producción de biochar sólido a partir de fibra de coco y hojas de eucalipto muertas. Se comparó con muestra de lignito. Temperaturas: 220, 250, 300, 350, 375°C y tiempo de reacción: 30 minutos.

Año 2018 en Changsha, China. Los investigadores Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. publicaron en *Renewable and Sustainable Energy Reviews* el trabajo denominado **“A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties.”** En esta revisión presentaron los parámetros hidrotermales críticos de la HTC, los mecanismos de reacción química involucrados en la formación de hidrochar derivados de componentes individuales y materia prima representativa, lignocelulosa y lodo denominados como biomasa N-libre y rica en N. Investigaron además las características fisicoquímicas del hidrochar, se plantearon lagunas de conocimiento actuales y nuevas perspectivas para explorar más el gran potencial de la técnica de HTC y las aplicaciones más prácticas del hidrochar en el futuro.

Principales Investigaciones con raquis de palma de aceite:

Año 2012 en Reino Unido. Saidatul S. Jamari y Jonathan R. Howse en el artículo **“The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch”** publicado en la revista *Biomass & Bioenergy*, usaron la tecnología de carbonización hidrotérmica en racimos vacíos de palma de aceite (raquis) con el fin de ver su efecto, obteniendo un producto rico en carbón. Temperaturas: 180, 200, 220°C, presión: 1-22 MPa y tiempo de reacción: 22 horas.

Año 2013 en Singapur. Ganesh K. Parshetti, S. Kent Hoekman, Rajasekhar Balasubramanian en la investigación **“Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches”** publicada en *Bioresource Technology*, estudiaron las propiedades químicas y estructurales del producto carbonoso obtenido luego de aplicar carbonización hidrotérmica en raquis de palma. Temperaturas: 150, 250, 350°C y tiempo de reacción: 20 minutos

Año 2014 en Japón e Indonesia. Los investigadores Srikandi Novianti, M.K. Biddinik, Pandji Prawisudh, Kunio Yoshikawa, publicaron *Procedia Environmental Sciences* el artículo **“Upgrading of Palm Oil Empty Fruit Bunch Employing Hydrothermal Treatment in Lab-scale and Pilot Scale”** en donde aplicaron tratamiento hidrotérmico como pre-tratamiento al raquis de palma de aceite en reactores a nivel escala laboratorio y piloto, para mejorar las condiciones sus características y que pudiera utilizarse como combustible. Temperaturas: 180, 200, 220°C y tiempo de reacción: 30 y 60 minutos en escala laboratorio y 30, 60, 90 minutos a escala piloto.

Año 2014 en Singapur. Los autores Ganesh K. Parshetti, Augustine Quek, Raghu Betha, Rajasekhar Balasubramanian, del artículo **“TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal”** publicada en *Fuel Processing Technology*, investigaron la carbonización hidrotérmica de la mezcla de raquis de palma con carbón, observando mejoras en el carbón obtenido. Temperaturas: 150, 250, 350°C y tiempo de reacción: 20 minutos.

Año 2015 en Japón e Indonesia. Srikandi Novianti, Anissa Nurdiawati, Ilman Nuran Zaini, Pandji Prawisudh, Hiroaki Sumida, Kunio Yoshikawa, en el trabajo **“Low-potassium fuel production from Empty Fruit Bunches by hydrothermal treatment processing and water leaching”** y publicado en *Procedia Environmental Sciences*, aplicaron tratamiento hidrotérmico y al sólido obtenido, le fue realizado un lavado con agua para reducir el contenido de potasio, cenizas y cloro.

Año 2015 en Japón. Anissa Nurdiawati, Srikandi Novianti, Ilman Nuran Zaini, Bakhtiyor Nakhshiniev, Hiroaki Sumida, Fumitake Takahashi, Kunio Yoshikawa, en el artículo **“Evaluation of Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunch for Solid Fuel and Liquid Organic Fertilizer Co-Production”** publicado en *Procedia Environmental Sciences*, aplicaron tratamiento hidrotérmico obteniendo un sólido combustible y un líquido de proceso como fertilizante para plantas. Temperaturas: 100, 150, 180, 220°C y tiempo de reacción: 30 minutos.

Principales Investigaciones con lodos de proceso:

Año 2013 en Singapur. Los investigadores Ganesh K. Parshetti, Zhengang Liu, Akshay Jain, M.P. Srinivasan, Rajasekhar Balasubramanian, en el artículo **“Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal”** publicado en la revista *Fuel*, aplicaron tratamiento hidrotérmico a lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales junto con carbón de bajo rango, obteniendo un sólido combustible. Temperaturas: 250°C y tiempo de reacción: 15 minutos.

Año 2013 en Singapur. Chao He, Apostolos Giannis, Jing-Yuan Wang, publicaron en la revista *Applied Energy* la investigación **“Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior”**, donde aplicaron tratamiento hidrotérmico a lodos provenientes de plantas de tratamiento para la producción de hidrochar, donde fue evaluado el comportamiento de combustión y sus características.

Año 2015 en Reino Unido. Los autores E. Danso-Boateng, G. Shama, A.D. Wheatley, S.J. Martin, R.G. Holdich de la investigación **“Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: Effect of process conditions on product characteristics and methane production”** publicada en *Bioresource Technology*, aplicaron tratamiento hidrotérmico a lodos de aguas residuales para la producción de hidrochar, evaluando la temperatura y tiempo de reacción sobre el hidrochar, los productos líquidos y gases generados. Temperaturas: 140°C, 160°C, 180°C, 200°C y tiempo de reacción: 15, 30, 60, 120, 240 minutos.

Año 2016 (*Fuel*) Changsha, China. Los investigadores Chuan Peng, Yunbo Zhai, Yun Zhu, Bibo Xu, Tengfei Wang, Caiting Li, Guangming Zeng publicaron en la revista *Fuel* el trabajo **“Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics”** donde aplicaron tratamiento hidrotérmico a lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales para la producción de hidrochar, variando parámetros de operación y evaluando las propiedades del carbón obtenido. Temperaturas: 180 – 300 °C y tiempo de reacción: 30 - 480 minutos.

De acuerdo al recorrido mostrado de la evolución de la tecnología Carbonización Hidrotérmica y las diferentes biomásas trabajadas incluyendo raquis de palma de aceite, en esta ocasión con el presente proyecto de investigación se busca aportar al conocimiento, un tratamiento efectivo del Raquis de palma de aceite en combinación con los lodos de procesos (efluentes líquidos finales), donde se utiliza el lodo como medio disolvente que reemplaza el agua a utilizar en estos procesos de conversión termoquímica. Lo anterior aprovechando que ambos elementos (raquis y lodos) son desechos altamente producidos y disponibles durante el procesamiento de extracción de aceite, mostrando que pueden ser tratados mediante la tecnología propuesta y transformarlos en productos con valor agregado (biocombustibles). Así mismo, se aportará el hecho de encontrar la mezcla apropiada de los desechos de palma a tratar en el reactor hidrotérmico y los parámetros operativos que deberá trabajarse para la generación del hidrocarbón a partir del conjunto Raquis-lodo.

4. GENERALIDADES DE LA MATERIA PRIMA A UTILIZAR

En este capítulo se indicará una breve descripción del origen de la materia prima a utilizar (Raquis y lodos), generalidades de la actividad de extracción de aceite de palma y las características del raquis y el lodo que serán objeto de estudio.

4.1. DESCRIPCION DE LA PALMA DE ACEITE

La palma de aceite africana es una planta de nombre científico *Elaeis guineensis* originaria de la costa de Guinea en África Occidental y de ahí su nombre. Llegó a Colombia en 1932 pero se cultiva comercialmente en 1945 [35][36]. Es una planta perenne que prospera en climas cálidos, es decir, en alturas menores a los 500 m.s.n.m., con hojas grandes en forma de copete, de tallo largo [35][36] (ver figura 3) y con racimos de la fruta de donde se extrae el aceite. De esta planta se obtienen dos tipos de aceite: Aceite de palma y Aceite de palmiste, el primero se obtiene de la pulpa carnosa del fruto y el segundo de la almendra que se encuentra en su interior [39].

En la actualidad, los principales productores de aceite a partir de esta planta se encuentran en Indonesia, Malasia, Tailandia, Nigeria, Colombia y demás países Latinoamericanos [35][37] siendo Colombia el cuarto productor de aceite de palma a nivel mundial y el primero en América[38][39]. En Colombia, el cultivo de palma se encuentra en 124 municipios de 20 departamentos [40].

Figura 3. Palma de aceite africana



Tomado de: <http://www.sabelotodo.org/agricultura/palmas/palmaaceiteafricana.html>

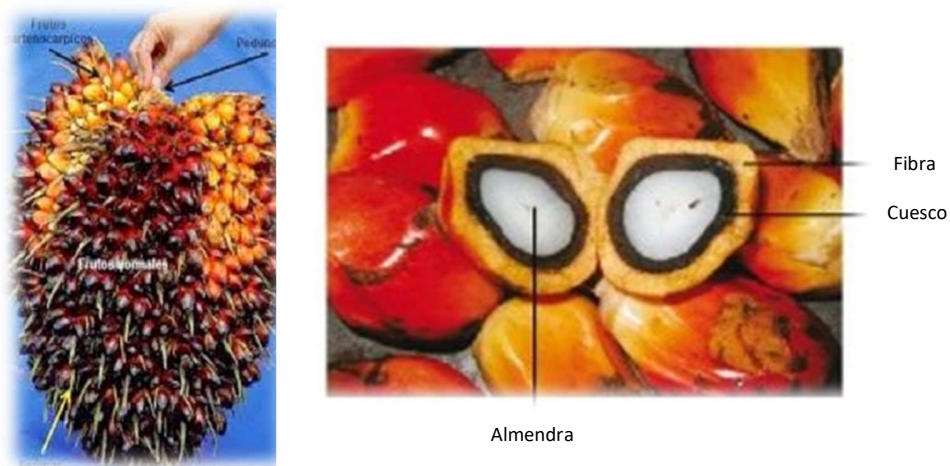
4.2. PROCESAMIENTO DE LA PALMA DE ACEITE

El aceite de palma es el aceite más producido en el mundo por su rendimiento y diferentes usos como la elaboración de aceite de cocina, margarina, manteca y empleo en productos de panadería, heladería, confitería [37]. También se utiliza en productos no comestibles como la producción de

biodiesel, jabones, detergentes, grasas para lubricación, para la elaboración de pinturas y compuestos oleoquímicos como el poliuretano [35][37].

El proceso de extracción de aceite de palma inicia con la recolección de los racimos de fruta fresca, que son llevados a unos autoclaves para su esterilización y ablandamiento de los frutos, siguiendo el desfrutado de los racimos, la maceración de los frutos en digestores, la extracción del aceite proveniente de la pulpa mediante prensado, para luego hacer el tamizado y conducir hacia la preclarificación, clarificación y desodorización [35][42] obteniéndose de este modo el aceite crudo de palma, por otro lado los cuescos se desfibran para obtener las almendras de donde se extrae el aceite de palmiste. El aceite extraído del fruto constituye alrededor del 20% de su peso, mientras que el aceite obtenido de la almendra es el 5% (ambos con base en la masa húmeda), en cuanto a los residuos después del procesamiento de la palma lo conforman los racimos de fruto vacíos con 21%, la fibra con 13% y cuesco con 5% todos con base en la masa húmeda [35][37]. Por otra parte, se generan residuos líquidos como lo son generados los efluentes de aguas (lodos de proceso), una 1 tonelada de racimo de fruta fresca genera cerca de 0,7m3 de efluente líquido [37][41].

Figura 4. Racimo de fruta de palma y fruto



Tomado de: <http://palmiculturaorganica.blogspot.com/2015/02/el-cultivo-de-la-palma-de-aceite.html>

Luego del procesamiento, los racimos de fruta vacía (sin fruto) que pueden ser prensados para sacar el remanente de aceite, disminuir la humedad y reducir el volumen facilitando su transporte a los sitios de acopio. De los sitios de acopio son llevados a campo de sembrado de palma para mejoramiento de las condiciones físicoquímicas del suelo o a pilas de compost establecidas.

4.3. RACIMO VACÍO DE PALMA (RAQUIS)

4.3.1. Generación, Características y Composición

El Racimo Vacío de palma, Raquis o Tusa es el residuo que queda luego del desfrutado, cuya constitución es material lignocelulósico con 60 a 65% de humedad y con una cantidad de 1 a 2,5%

de aceite vegetal impregnado (**Ver figura 5**)[43]. El contenido teórico de Celulosa, Hemicelulosa y Lignina presente en el raquis es de 50%, 25% y 25% respectivamente [48][49].

Figura 5. Racimo vacío o Raquis



Entre los elementos que contiene el raquis se encuentran mayoritariamente el potasio (K) y le sigue en menor proporción el nitrógeno (N), fósforo (P) y magnesio (Mg) [43]. En la **Tabla 2** se puede observar el análisis elemental y análisis próximo de la tusa:

Tabla 2. Análisis elemental y Próximo del Raquis

Análisis elemental (%m/m)		
Parámetro	Resultado	Norma
C	42,73	ASTM D 5373
H	4,99	ASTM D 5373
N	0,90	ASTM D 5373
O	39,55	Por diferencia
S	0,12	ASTM D4239-14 Método A
Análisis Próximo (%m/m)		
Humedad Residual	3,67	ASTM D 7582-15
Material Volátil	76,43	ASTM D 7582-15
Carbono Fijo	11,86	ASTM D 7582-15
Cenizas	8,05	ASTM D 7582-15
Poder Calorífico Superior (KJ/kg)	17003	ASTM D 7582-15
Poder Calorífico Superior (kcal/kg)	4061	ASTM D 7582-15

Fuente: Resultados de caracterización de biomasa - Palmaceite

4.3.2. Manejo del residuo e impactos ambientales producidos

Después del desfrutado queda el racimo vacío de palma el cual para extraer el aceite que permanece impregnado, el raquis es prensado y posteriormente enviado al sitio de acopio. De ahí se le puede dar tres tipos de tratamiento:

- Llevar a pilas de compost para su conversión a fertilizante

- Disponer directamente alrededor de cada plantación de palma con el fin de aprovechar el máximo de nutrientes que este residuo ofrece (potasio, nitrógeno, calcio)
- Amontonar en sitios de acopio lejos de las explotaciones pecuarias para el manejo de la Mosca de Establo [43]

Figura 6. Raquis en sitio de acopio



Tomado de: <http://www.agromeat.com/15649/compost-humificado-proceso-rentable-y-amigable-con-el-ambiente-usando-residuos-de-la-produccion-de-aceite-de-palma-africana>

El uso más frecuente del raquis de palma es como fertilizante en las plantaciones o cultivos de palma, pero dado a que las cantidades generadas superan las requeridas por las plantaciones su aplicación excesiva puede provocar inmovilizaciones de nutrientes, anaerobiosis cuando las capas que se colocan en el suelo de este material son gruesas, además de favorecer la proliferación de vectores (ratas y moscas), constituyendo un peligro para la salud de los animales y personas del lugar. Además de estos problemas, la disposición de este residuo en el sitio de procesamiento de aceite, reduce los espacios disponibles a causa de ser un residuo que ocupa mucho volumen, emite olores ofensivos generados en su descomposición, emisión de gas metano que contribuye al calentamiento global y contaminación visual. Por lo anterior, se ha buscado alternativas de uso del raquis con fines energéticos gracias a su composición lignocelulósica.

4.4. LODOS DE PROCESOS (EFLUENTE FINAL)

4.4.1. Generación, Características y Composición

En la extracción de aceite de palma y aceite de palmiste, se generan residuos de agua en las distintas etapas del proceso. Éstos residuos de agua son generados durante la esterilización del racimo de fruta, donde los condensados se convierten en los primeros efluentes con aceite [44], luego la fruta obtenida después del desfrutado es sometida a la extracción de aceite produciéndose un jugo conformado por aceite, agua y lodo, este jugo crudo es enviado a clarificación donde por agitación es separado el aceite crudo del agua y generando nuevamente efluentes líquidos con trazas de aceite [44].

En la sección de extracción de aceite de palmiste también se generan efluentes líquidos durante el prensado. Todos estos efluentes líquidos son conducidos a tanques florentinos con el fin de retirar la mayor cantidad de aceite presente [42]. El agua de desecho o efluente que sale del florentino ya no le es posible retirar más aceite, convirtiéndose en el efluente final o lodos de proceso (ver figura 7) los cuales son direccionados hacia las lagunas de oxidación (ver Figura 8).

Figura 7. Muestra de efluente final (lodo)

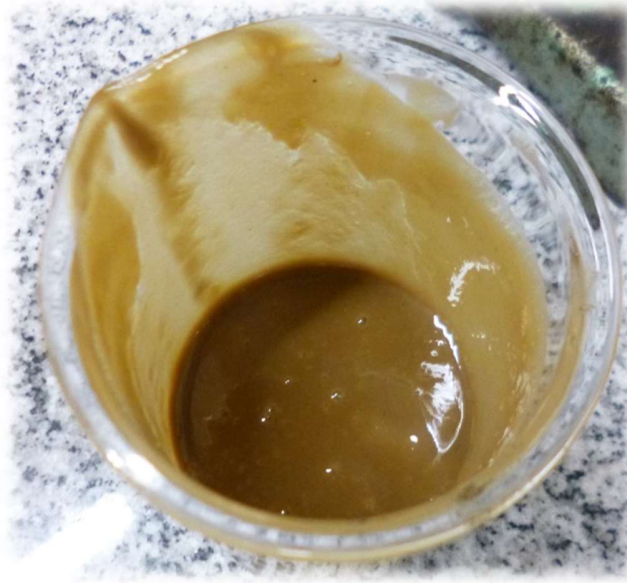


Figura 8. Vista panorámica de laguna de oxidación para el tratamiento de efluentes



Tomado de: <http://www.palmaceite.com/>

Estos efluentes contienen grandes cantidades de material orgánico, puesto que tienen alta concentración de DBO que puede rondar los 20.000 – 35.000 mg/l, DQO entre 30.000 – 60.000 mg/l,

gran cantidad de sólidos disueltos y una cantidad de grasas y aceites de 5.000 – 10.000 mg/l. [45][46], a pesar de esto tienen gran biodegradabilidad dado a que la relación DBO/DQO o índice de biodegradabilidad es mayor a 0.4, si la relación fuese menor a indicaría que es mayor la fracción de componentes difíciles de degradar [46][47].

El efluente final o lodo de proceso tiene la siguiente composición descrita en la **Tabla 3**:

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica del efluente final

Caracterización lodos de proceso	
Estado natural	Lodo
Color	Negro
Densidad	1,01 g/cc
pH (pasta saturada)	7,9
Humedad	80,1%
Nitrógeno total	3,25%
Potasio Total (K₂O)	1,05%
Fósforo Total (P₂O₅)	1,52%
Calcio Total (CaO)	1,63%
Magnesio Total (MgO)	0,98%
Azufre	0,70%
Boro	0,018%
Cobre	0,020%
Manganeso	0,09%
Hierro	1,10%
Zinc	0,020%
Carbono Orgánico Oxidable	25,3%
Relación C/N	15,3

Fuente: Caracterización de subproductos - Palmaceite

4.4.2. Manejos del residuo e impactos ambientales producidos

Durante el proceso de extracción de aceite crudo de palma, se estima que de las 5 a 7,5 toneladas de agua que se utilizan, más del 50% de esta agua se convierten en los efluentes líquidos de la planta [7], las cuales posteriormente son enviados a lagunas de oxidación con el fin de reducir su carga orgánica y de estabilizarlos, ya que poseen niveles altos de DQO y DBO, sin embargo, en dichas lagunas, es generado un biogás proveniente del mismo proceso de oxidación, el cual no es recuperado posteriormente en algunas de estas plantas de proceso, y es liberado al ambiente, causando un impacto negativo por el aporte de metano a la atmósfera. Por otro lado, por el gran contenido de carga orgánica de estas aguas, tienen el potencial de contaminar suelos, cursos de agua cercana a las plantas de extracción de aceite y olores ofensivos. Por tal motivo, es necesario buscar alternativas que ayuden a disminuir las cantidades de efluentes que son descargados en las lagunas de oxidación.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones óptimas de operación a nivel laboratorio de la carbonización hidrotérmica del racimo de fruta vacía y los lodos de proceso resultantes de la extracción de aceite de palma.

5.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar teórica y experimentalmente el proceso de carbonización hidrotérmica del conjunto formado por el raquis de fruta vacía y el lodo de proceso en diferentes proporciones de mezcla.
- Evaluar los resultados alcanzados para determinar la eficiencia del proceso en la obtención del sólido.

6. MATERIALES Y METODOS

6.1. MATERIALES

Los materiales utilizados fueron: Ácido acético glacial (99%), Hidróxido de Sodio en hojuelas (85%), raquis de palma de aceite y lodos de proceso con un contenido de humedad del 94% que resultan del proceso de extracción de aceite en planta (PALMACEITE S.A.). El gas Nitrógeno (N_2) de alto grado de pureza se obtuvo del proveedor Linde.

6.1.1. Preparación de la Muestra

La muestra de raquis de palma fue suministrada por PALMACEITE S.A. Una cantidad de 5 kilogramos de raquis de palma se seleccionaron para los experimentos. Para poder almacenar en laboratorio y evitar su pronta descomposición, cada muestra de raquis fue sometida primero a secado en mufla a temperatura constante de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ y luego cortada en trozos de 0.8 – 10mm de largo aproximadamente. Cabe destacar que, en caso de escalamiento de este proceso al nivel de planta piloto, el secado previo del raquis no es requerido. El lodo fue almacenado como se recibió, hasta su utilización en las pruebas (**Ver figura 9**). Como en el caso del lodo de proceso se requería conocer el contenido de sólidos, se tomó una muestra de 150 ml de lodo distribuidos equitativamente en 10 frascos de vidrio (es decir, cada frasco con 15ml de lodo), los cuales se pesaron vacíos registrando su peso como W_0 , posteriormente dichos frascos fueron colocados en plancha térmica a una temperatura de $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ hasta que el agua contenida se evaporara completamente, dejando sólo el sólido. Se pesaron los frascos registrando el peso como W_1 , volvieron a plancha para continuar con el secado y se siguió verificando el peso hasta que éste no cambiara. El peso final se registró como W_2 y por diferencia de pesos entre los frascos que contenían el lodo seco (W_2) y los vacíos (W_0), se conoció la cantidad de sólido contenido en cada muestra. Luego se promediaron todos los datos de cada frasco, encontrando que el lodo a utilizar en los experimentos tiene en promedio 5,6% en peso de sólido. Este dato fue reservado para su utilización posterior en las experimentaciones. (**Ver Anexo. Seguimiento de secado de lodo**).

Figura 9. Muestra preparada



a) Raquis seco y cortado



b) Lodo de proceso

6.2. EQUIPO DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMIICO (REACTOR)

Los experimentos de extracción fueron llevados a cabo en una autoclave de alta presión, compuesta por una bomba de líquido de enfriamiento, una resistencia de calentamiento, un agitador de paletas, un reactor batch en acero inoxidable con capacidad de 250ml y presión y temperatura máxima de 100 bar y 250°C respectivamente. La temperatura del reactor se monitorea por medio de un control (NEURO 102ac). El sistema se presurizó con N₂ (Linde), calentado hasta la temperatura deseada y con agitación según lo requerido por la corrida experimental que se ejecute en el momento. El equipo contaba con válvulas de seguridad, termocuplas y manómetros (**Ver Figura 10**).

Figura 10. Unidad de tratamiento Hidrotérmico (reactor)



a) Vista general del equipo



b) Vaso del reactor



c) Sistema de control



d) Bomba para enfriamiento

6.3. METODOLOGIA

La metodología propuesta está compuesta por diversas actividades a desarrollar para lograr cumplir cada uno de los objetivos planteados anteriormente. Dichas actividades son detalladas a continuación:

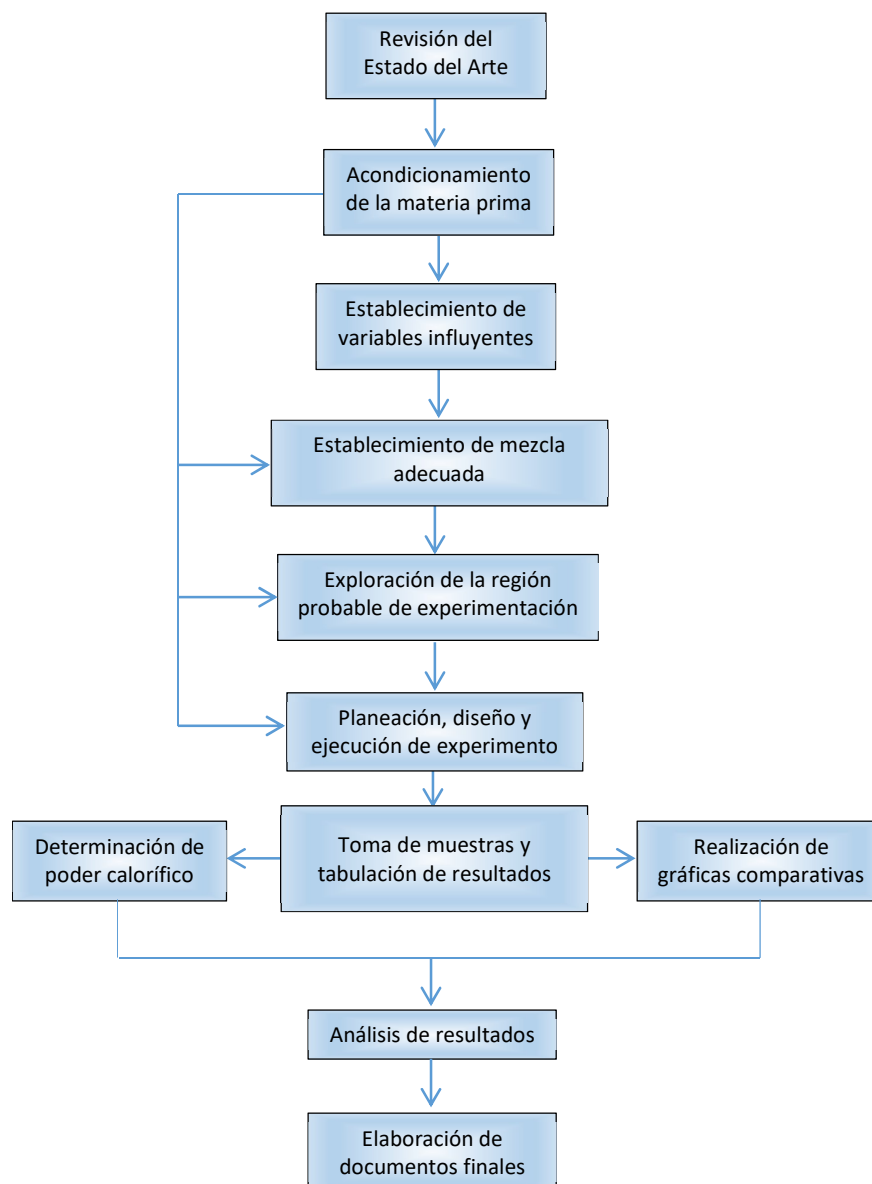
- Revisión del estado de arte con relación al tratamiento hidrotérmico del raquis de la

palma de aceite y lodos de proceso de la planta de extracción.

- Acondicionamiento de la materia prima:
 - a. Secado del raquis.
 - b. Corte o picado del material.
 - c. Almacenamiento.
 - d. Alistamiento del lodo - Verificación del contenido de sólidos en lodo.
- Establecimiento de las variables más influyentes en el proceso de formación de carbón fijo:
 - a. Exploración de la mezcla adecuada (proporción de lodo, raquis y catalizador) revisando literatura.
 - b. Planeación de los diseños experimentales necesarios para la mezcla deseada:
 - Fijación de la relación Raquis / Lodos / catalizador.
 - Evaluación del empleo de catalizador.
 - c. Exploración de la región probable de experimentación:
 - Variación de los parámetros considerados por la literatura (temperatura, tiempo, agitación).
 - d. Planeación de los diseños experimentales necesarios:
 - Selección del rango de temperatura de reacción.
 - Selección del rango del tiempo de reacción.
 - Selección de rango de agitación.
 - e. Diseño de experimento con los parámetros más influyentes.
 - f. Ejecución de los experimentos:
 - Preparación de las muestras a procesar.
 - Ajuste del reactor a las condiciones de experimentación deseadas.
 - Presurización con gas inerte (Ar / N₂).
 - Ejecución del experimento.
 - Apagar calentamiento, esperar enfriamiento del reactor y desmonte del autoclave
 - Separación de la fase líquida de la sólida por medio de filtración.
 - Secamiento de la fase sólida y almacenamiento.
- Cálculo del Rendimiento y Poder Calorífico:
 - a. Determinación de Volátiles
 - b. Determinación de Cenizas
 - c. Determinación de Carbón Fijo
- De acuerdo a los resultados arrojados, tabular la información de manera consolidada.
- Análisis de resultados obtenidos:

- a. Determinación de mezcla óptima.
 - b. Determinación de las mejores condiciones de operación para la obtención del carbón deseado.
- Elaboración de documentos finales:
 - a. Redacción de documento de tesis.
 - b. Redacción de artículo científico.
 - c. Envío a una revista especializada en el tema.

Figura 11. Representación gráfica de la metodología



6.4. DISEÑO EXPERIMENTAL

La aplicación del diseño experimental en proyectos de investigación es de mucha importancia ya que se utiliza para identificar aquellos factores que pueden llegar a influir en el resultado de un experimento, empleando el análisis estadístico para evaluar los efectos de los factores implicados, y con ello determinar los valores que proporcionan una mejor respuesta.

6.4.1. Etapas Experimentales

Para el desarrollo de este trabajo, se ejecuta un procedimiento en dos etapas experimentales diferentes, donde inicialmente se plantea un diseño de mezcla, para lo cual fue revisada en la literatura las distintas proporciones que se ha utilizado en los diversos experimentos con raquis, agua y catalizadores, evaluando además la utilización o no de catalizadores más usados y/o disponibles, para así tener datos de partida y posteriormente se efectúa un diseño factorial para establecer los parámetros operacionales adecuados y encontrar una zona de trabajo adecuada.

6.4.1.1. Primera Etapa

Como se deseaba encontrar la combinación ideal de Raquis, Lodo y Catalizador, se procede a plantear un diseño de mezcla. Para definir qué tipo de diseño de mezcla se debía usar, con una revisión bibliográfica previa y conociendo las características del reactor, se revisa qué cantidades de cada componente se podía trabajar, encontrando que la existencia de restricciones debido a que la capacidad del vaso del reactor es de 250 ml y de ésta capacidad, sólo se puede ocupar el 60%, además el reactor utiliza un agitador de paletas que se coloca dentro de dicho vaso para agitar el contenido durante el proceso, por lo que se debe que limitar la cantidad de raquis para que pueda mezclarse sin atorarse, evitando entorpecer el proceso, es por ello que para el raquis se fija la cantidad máxima de 11 gramos (cantidades mayores a 11 gramos había problemas de atoramiento) y una cantidad mínima de 7 gramos, mientras que las cantidades de lodo y catalizador se determinan considerando los datos reportados en la literatura, cuidando no superar el máximo de llenado del vaso y para ajustar además que la sumatoria de los tres componentes a trabajar tenga un resultado máximo de 100 gramos, ya que llevados estos valores a escala de 0 a 1, la sumatoria de los tres componentes debe ser igual a 1 (cumpliendo de esta forma con una de las condiciones de los diseños de mezcla). Dentro de la literatura, además de las cantidades manejadas de catalizador, se encuentran diversos tipos de catalizadores y entre los usados que se tenía disponibilidad en el laboratorio son el Ácido Acético (CH_3COOH) y el Hidróxido de Sodio (NaOH), por lo que se decide ensayar en éstos para comprobar su influencia en el proceso.

Por las restricciones anteriores, se establece un Diseño de mezcla de Vértices Extremos, donde los vértices de la región experimental a trabajar quedan de la siguiente manera:

$$X_1 = \text{Para el raquis (EFB)} = (0.07, 0.11)$$

$$X_2 = \text{para el lodo (FE)} = (0.85, 0.89, 0.93)$$

$$X_3 = \text{Para el Catalizador} = (0, 0.04)$$

Dichos valores indican las cantidades de raquis 7 y 11 gramos, de lodo 85, 89 y 93 gramos y de catalizador 4 gramos o su ausencia. No se evalúa concentración intermedia de Catalizador debido a

que uno de los objetivos adicionales fue tratar de establecer si es posible lograr una reacción no catalizada de manera eficiente. En la **Figura 12** se puede observar la región experimental resultante de las restricciones mencionadas para cada tipo de catalizador a ensayar y en la **Tabla 4** se encuentran las corridas experimentales planteadas. Por ser un diseño de Vértices Extremos y dada a la cantidad de vértices, sólo se puede estimar un modelo lineal, pues para estimar modelos de mayor orden (cuadrático, cúbicos) es necesario aumentar el diseño (lo que mínimo sería 14 corridas), sin embargo, se incluye 1 réplica para tener 8 corridas en total y con ello poder buscar un óptimo. Los parámetros de operación del reactor se fijan en 200 °C de temperatura, 800 rpm y 1 hora de proceso.

Figura 12. Región Experimental del Diseño Vértices Extremos

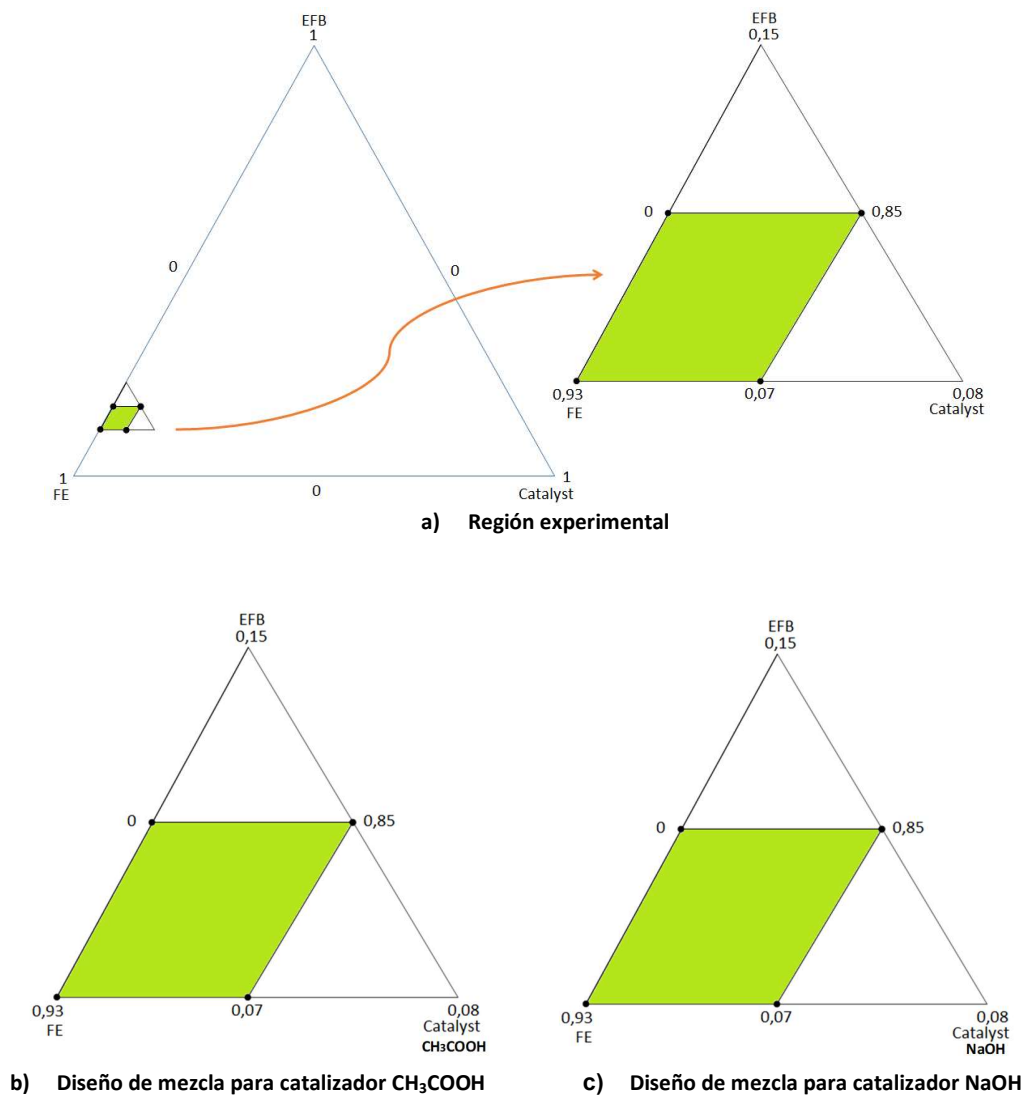


Tabla 4. Diseño de mezcla de Vértices Extremos para cada catalizador

Corrida	Raquis	Lodo	Catalizador
1	0,07	0,93	0
2	0,11	0,89	0
3	0,07	0,89	0,04
4	0,11	0,85	0,04
5	0,07	0,93	0
6	0,11	0,89	0
7	0,07	0,89	0,04
8	0,11	0,85	0,04

- **Determinación de variables de respuesta**

a) Rendimiento:

Al finalizar cada corrida, la mezcla procesada en el reactor se filtra separando la fase sólida de la líquida (**Ver Figura 13**), después la fase sólida es llevada a mufla a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ para retirar la humedad remanente, controlando su peso continuamente hasta no ver cambios significativos en dicho peso, luego de esto, el dato del peso final de la muestra es reservado para la determinación del porcentaje del sólido obtenido.

Figura 13. Muestra procesada en reactor



a) Fase sólida húmeda



b) Fase líquida

Otro dato a incluir dentro de la determinación del porcentaje de sólido obtenido en cada prueba (% Rendimiento), es la cantidad de sólido que contiene la muestra de lodo a utilizar, puesto que el contenido de sólidos en los lodos de proceso normalmente es muy heterogéneo, lo cual contribuye a influir en la variabilidad natural en el proceso. Es por ello que previamente al realizar el procedimiento descrito en el numeral 6.1.1. *Preparación de muestra*, se conoce que el lodo a utilizar tiene un promedio de 5.60% de sólido. La relación usada para definir el Rendimiento es la siguiente:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{\text{Fase sólida seca}(g)}{\text{Raquis seco crudo}(g) + (\text{lodo crudo}(g) * 0,056)}$$

Donde:

Fase sólida seca (g) = Fase sólida de la muestra procesada en reactor y secada en mufla, en gramos

Raquis seco crudo (g) = Raquis cortado y secado en mufla sin procesar en reactor, en gramos

Lodo crudo (g) = muestra de lodo sin procesar en reactor ni deshidratar, en gramos

b) Poder Calorífico Superior:

Para hallar el valor del Poder Calorífico Superior de la muestra procesada, es necesario conocer su composición elemental (C, H, N, O, S) y más exactamente su composición próxima (%Volátiles, %Cenizas, %Carbón Fijo), sin embargo, esta determinación experimental o directa se hace costosa [72], por tal motivo el presente trabajo se basa en la literatura, donde diversas investigaciones plantean diferentes modelos matemáticos para predecir el Poder Calorífico Superior o Inferior de la biomasa de una manera más económica, con sólo conocer datos como el % de volátiles y el % de cenizas. Para la escogencia del modelo matemático más apropiado se evaluaron varios modelos expuestos en el trabajo de investigación de Vargas-Moreno, et. al. [72] y conociendo el valor del Carbón Fijo y Poder Calorífico Superior del raquis crudo (**Ver Tabla 2**), se observó cuál modelo se acercaba más al valor real y así se procedió a trabajar con él. En la **Tabla 5** se puede observar que el modelo que más se acerca al valor real es el de Demirbas.

Tabla 5. Diferentes modelos matemáticos para la predicción del Poder Calorífico Superior

Autores [72]	Modelo matemático	Raquis crudo (base seca)	Resultado Poder Calorífico Superior (KJ/kg)
Tillman (madera)	$PCS = (0,4373*CF)-0,3059$	Carbón Fijo = 11,86 % Material Volátil = 76,43 % PCS = 17003 KJ/kg	4880,48
Tillman (amplio rango de biomasa)	$PCS = (0,4373*CF)-1,6701$		3516,28
Jenkins and Ebeling (cultivos de campo)	$PCS = 3,754+(0,322*CF)$		7572,92
Jenkins y Ebeling (madera)	$PCS = 5,205+(0,293*CF)$		8679,98
Demirbas (celulosa)	$PCS = (0,4084*CF)-0,459$		4384,62
Sheng and Azevedo (amplio rango de biomasa)	$PCS = (0,3259*CF)+3,4597$		7324,87
Demirbas (amplio rango de biomasa)	$PCS = (0,196*CF)+14,119$		16443,56
Demirbas (amplio rango de biomasa)	$PCS = (0,312*CF)+(0,1534*MV)$		15424,68

CF = %Carbón Fijo, MV = %Material Volátil, PCS = Poder Calorífico Superior

En vista de lo anterior, se decide hacer determinación del Carbón Fijo de cada muestra, lo cual es lo requerido para usar el modelo escogido. Para ello se utilizan las normas ASTM 3175-17 [73], 3174-12 [74] y D3172 – 13 [75] para determinar el % de Volátiles y % de Cenizas respectivamente y de esta manera calcular el Carbón Fijo. De acuerdo a estas normas, las muestras deben pasar por un tratamiento de macerado y cernido lo cual así se hace: de la muestra secada en mufla se toma una parte para macerar finamente (ver Figura 14.b y Figura 14.c) y tamizar en malla No.60 con la ayuda de una tamizadora eléctrica marca Pinzuar (ver Figura 14.d), hecho esto se procede a realizar determinación de volátiles y cenizas.

Figura 14. Preparación de muestras para determinación de material volátil y cenizas



a) Muestras con Hidróxido de Sodio (fila superior) y con ácido acético (fila inferior)



b) Muestra procesada en reactor y seca



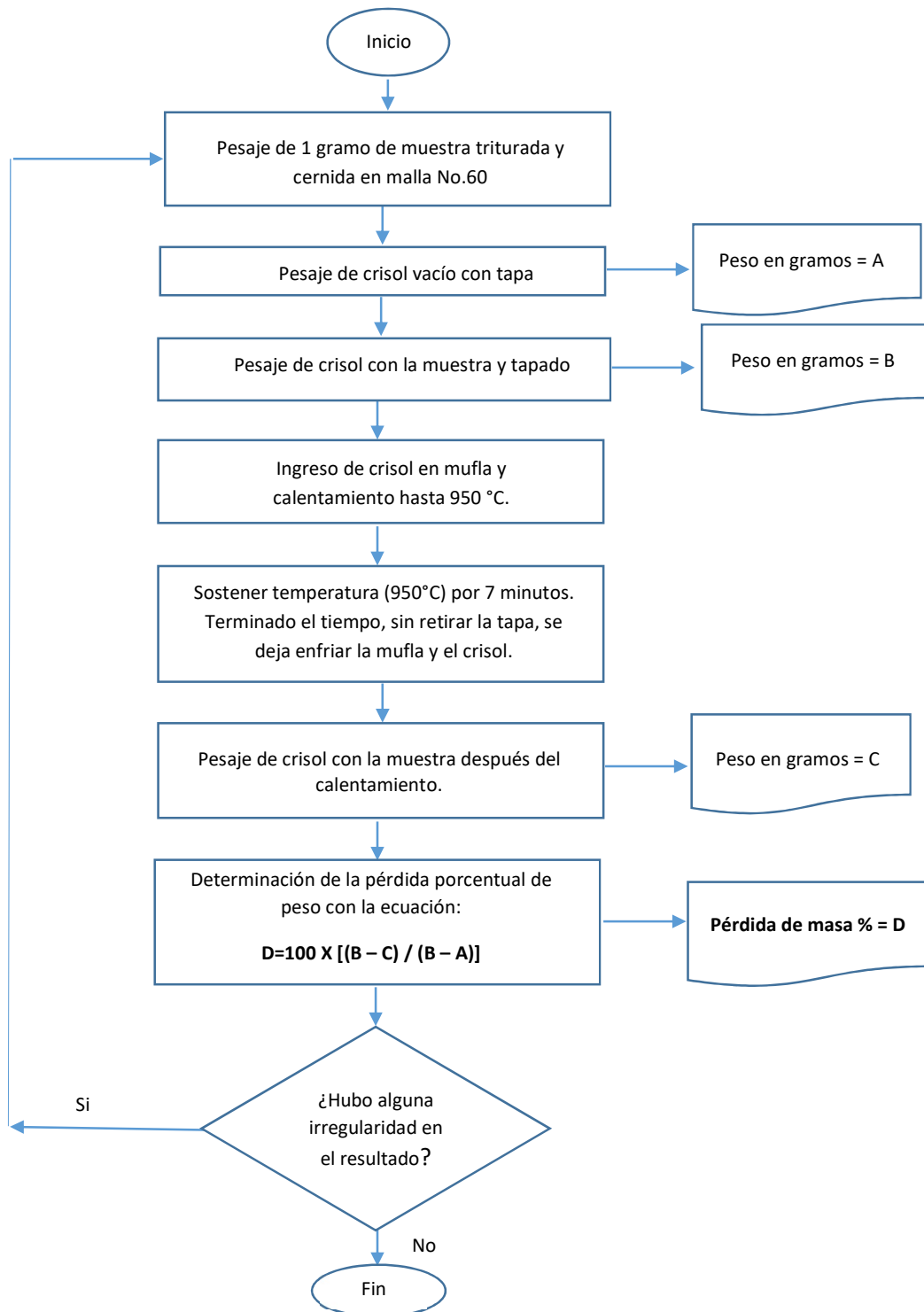
c) Muestra macerada



d) Malla No. 60 (250 μm)

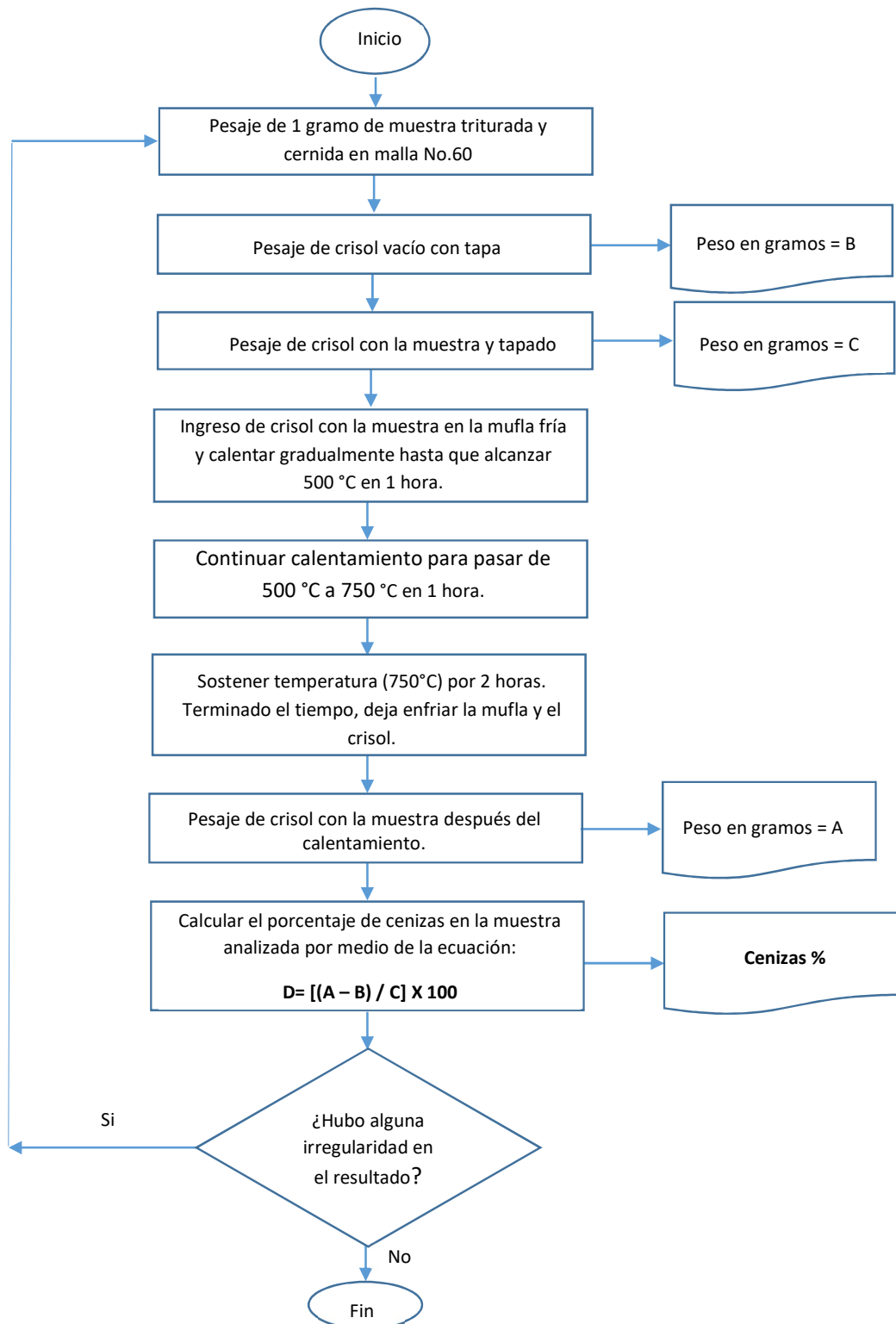
Determinación de Volátiles: De acuerdo a la Norma ASTM 3175-17 [73], se ejecuta el paso a paso de la técnica para la determinación de material volátil (**Ver figura 15**).

Figura 15. Determinación de Volátiles



Determinación de Cenizas: De acuerdo a la Norma ASTM 3174-12 [74], se ejecuta el paso a paso de la técnica para la determinación de ceniza (Ver Figura 16).

Figura 16. Determinación de Cenizas



De acuerdo a Demirbas [76] el Carbón Fijo está relacionado con el Poder Calorífico Superior (PCS) mediante la ecuación:

$$PCS = (0,196 * CF) + 14,119$$

Donde:

PCS = Poder Calorífico Superior

CF = Carbón Fijo.

Así mismo, para poder visualizar de mejor manera, cómo las variables de respuestas (Rendimiento y Poder Calorífico Superior) aportan a la energía que se puede obtener de la mezcla formada y tratada en el reactor, se establece la siguiente relación como variable de respuesta:

$$Energía = Fss * PCS$$

Donde:

Energía = Energía producida por unidad másica de raquis involucrada, en KJ

Fss = Muestra tratada en reactor, siendo la Fase sólida completamente seca, en Kg

PCS = Poder calorífico superior obtenido después de tratamiento de muestras, en KJ/kg

Todos los datos se recopilan y consignan en una hoja de cálculo en Excel, con lo cual se determinan las variables de respuesta: Rendimiento y Poder Calorífico Superior y posteriormente la variable Energía. Seguidamente, dichos datos se llevan al software Statgraphics para su respectivo análisis.

6.4.1.2. Segunda Etapa

Luego de los resultados que se observen en la primera etapa, donde se encuentre la mezcla óptima, se continua con el planteamiento de un diseño experimental para evaluar en esta ocasión los parámetros de operación. Para este caso, del mismo modo que en la primera etapa, se realiza una búsqueda en la literatura para establecer los rangos de operación trabajados en diferentes biomásas y se considera las características propias del reactor como lo es las temperaturas de trabajo que puede alcanzar y las revoluciones del agitador que pueden ajustarse. Por diseño, el reactor tiene una temperatura y presión máxima de trabajo de 250°C y 100 bar respectivamente, así mismo, el agitador puede ir de 100 a 1450 rpm. De acuerdo a la revisión bibliográfica, se han trabajado con valores de temperatura entre 150 a 350°C por tiempos de reacción desde 20 minutos hasta 22 horas, donde la mayoría de investigaciones han limitado los tiempos a 20, 30, 60, 90 y 120 minutos, en cambio los valores de agitación casi no los varían o no se mencionan. Por otro lado, teniendo en cuenta que cuando se hace el montaje de la muestra en el reactor, éste toma un tiempo en calentarse hasta alcanzar la temperatura de trabajo, lo cual puede durar de 35 minutos a 45 minutos y después del proceso se debe dejar en enfriamiento lo cual dura en promedio 45 minutos y ahí sí para poder desmontar y sacar la muestra procesada; éstos tiempos deben sumarse al tiempo de reacción para estimar la duración de cada corrida realmente, observando con esto que cada tratamiento es demorado. Viendo todas estas condiciones, se escogen tres factores operacionales a ensayar (Temperatura, Tiempo de Reacción y Agitación) y se plantea un diseño factorial completo 2³ con 6 puntos centrales, dado a la imposibilidad de hacer repeticiones de todas las corridas por cuestiones de duración de cada tratamiento y además por el interés de detectar la posible presencia de curvatura en al menos uno de los factores de estudio. Los valores

seleccionados para cada factor son: Temperatura (175 y 225°C), Tiempo (30 y 90 min) y Agitación (600 y 1000 rpm). Por seguridad, se ensaya con una temperatura máxima de 225°C y la presión no se toma como factor operacional a estudiar debido a que no es posible controlarla, pues ésta es autogenerada según la temperatura manejada durante el proceso.

Para cada corrida, se prepara la mezcla óptima, el reactor se presuriza con gas nitrógeno (N₂) a 7 bares y se precalienta hasta la temperatura de trabajo. Una vez llegada alcanza la temperatura deseada se deja procesar por el tiempo que corresponde para la corrida. Posteriormente, el reactor se enfría rápidamente a través de un serpentín en el que circula agua de enfriamiento y se despresuriza lentamente. Al enfriarse el reactor, se desmonta el vaso del reactor, separa la fase sólida de la líquida mediante filtración, la fase sólida es llevada a mufla a 105°C verificando el secado con el pesaje de la muestra hasta no tener cambio significativo en el peso. La muestra sólida se macera y tamiza para realizar la determinación de volátiles y cenizas siguiendo la metodología expuesta en la etapa 1 mediante las **Figuras 15 y 16**, lo cual sirve en el cálculo de las variables de respuesta: Rendimiento y Poder calorífico superior y para determinar posteriormente la variable Energía.

En la **Tabla 6** se presenta el diseño experimental correspondiente a esta etapa.

Tabla 6. Diseño Factorial Completo 2³ con 6 puntos centrales

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación (rpm)
1	200*	60	800
2	200*	60	800
3	225	90	1000
4	175	30	600
5	175	90	1000
6	175	30	1000
7	225	30	1000
8	225	30	600
9	200*	60	800
10	175	90	600
11	200*	60	800
12	200*	60	800
13	225	90	600
14	200*	60	800

*Puntos centrales

7. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación, se presenta los resultados obtenidos en cada una de las etapas de experimentación descritas anteriormente.

7.1.RESULTADOS EXPERIMENTALES PRIMERA ETAPA

De acuerdo a la metodología diseñada para la etapa inicial, se ejecutó la experimentación y se calculó el % de Rendimiento del sólido obtenido en cada corrida, así como también fue calculado el % de volátiles y cenizas, los cuales llevaron al cálculo del carbón fijo y posteriormente a la determinación del Poder Calorífico Superior. Como se realizaron dos tandas de experimentos con el fin de ensayar los dos catalizadores considerados, para efectos de identificación se tiene como Mezcla 1 el experimento donde se prueba el Ácido Acético y Mezcla 2 el experimento donde se prueba el Hidróxido de Sodio. En la **Tabla 7** se muestra los resultados de contenido de volátiles, cenizas y carbón fijo obtenidos:

Tabla 7. Contenido de Volátiles, Cenizas y Carbón Fijo en las muestras analizadas – Etapa 1

Corrida	Muestra	% Volátiles	% Ceniza	% Carbón Fijo
1	Mezcla 1	92,36	1,66	5,98
2	Mezcla 1	92,72	1,27	6,02
3	Mezcla 1	91,87	1,23	6,90
4	Mezcla 1	93,08	1,72	5,20
5	Mezcla 1	90,90	1,26	7,84
6	Mezcla 1	93,55	1,21	5,24
7	Mezcla 1	95,12	1,20	3,67
8	Mezcla 1	94,63	1,27	4,10
1	Mezcla 2	93,61	1,66	4,73
2	Mezcla 2	95,32	1,27	3,41
3	Mezcla 2	82,40	1,67	15,93
4	Mezcla 2	75,90	1,66	22,44
5	Mezcla 2	93,64	1,23	5,13
6	Mezcla 2	94,18	1,21	4,61
7	Mezcla 2	71,96	1,20	26,85
8	Mezcla 2	79,63	1,29	19,08

En las **Tablas 8 y 9** se observan los resultados de las variables de respuesta: Rendimiento y Poder Calorífico Superior de cada muestra procesada, así como la variable de respuesta Energía:

Tabla 8. Resultado experimento diseño de mezcla Vértices Extremos. Mezcla 1

Corrida	Raquis	Lodo	Mezcla 1	Rendimiento (%)	PCS (KJ/kg)	Energía (KJ)
1	0,07	0,93	0	0,37	15290,5	69,35
2	0,11	0,89	0	0,44	15298,8	108,77
3	0,07	0,89	0,04	0,45	15471,3	82,69
4	0,11	0,85	0,04	0,42	15138,8	100,39
5	0,07	0,93	0	0,30	15655,5	57,91
6	0,11	0,89	0	0,50	15146,1	120,13
7	0,07	0,89	0,04	0,38	14839,3	67,88
8	0,11	0,85	0,04	0,43	14923,2	100,31

Tabla 9. Resultado experimento diseño de mezcla Vértices Extremos. Mezcla 2

Corrida	Raquis	Lodo	Mezcla 2	Rendimiento (%)	PCS (KJ/kg)	Energía (KJ)
1	0,07	0,93	0	0,37	14083,6	63,91
2	0,11	0,89	0	0,41	14787,9	96,41
3	0,07	0,89	0,04	0,37	17241,3	76,70
4	0,11	0,85	0,04	0,53	18516,5	155,84
5	0,07	0,93	0	0,33	15123,8	61,61
6	0,11	0,89	0	0,45	15021,6	108,47
7	0,07	0,89	0,04	0,58	19380,7	134,68
8	0,11	0,85	0,04	0,63	17859,1	177,49

Los anteriores resultados fueron cargados en el software Statgraphics para su respectivo análisis. Como la variable de respuesta Energía relaciona a las otras dos (Rendimiento y Poder Calorífico Superior), solo se incluyó en el análisis la variable de respuesta Energía, obteniendo lo que se describe a continuación:

Análisis del Experimento de la Mezcla 1:

Tabla 10. Análisis de Varianza para los factores Concentración de Raquis, Lodos y Catalizador en Mezcla 1

a) ANOVA para factor: Concentración de Raquis

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	2879,11	1	2879,11	30,08	0,0015
Dentro de tratamientos	574,381	6	95,7302		
Total	3453,49	7			

b) ANOVA para factor: Concentración de Lodo

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	1680,15	2	840,075	2,37	0,1889
Dentro de tratamientos	1773,34	5	354,667		
Total	3453,49	7			

c) ANOVA para factor: Concentración de Catalizador

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	2,9813	1	2,9813	0,01	0,9449
Dentro de tratamientos	3450,51	6	575,084		
Total	3453,49	7			

Análisis del Experimento de la Mezcla 2:

Tabla 11. Análisis de Varianza para los factores Concentración de Raquis, Lodos y Catalizador en Mezcla 2

a) ANOVA para factor: Concentración de Raquis					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	5065,98	1	5065,98	3,82	0,0985
Dentro de tratamientos	7958,23	6	1326,37		
Total	13024,2	7			

b) ANOVA para factor: Concentración de Lodo					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	11023,0	2	5511,51	13,77	0,0093
Dentro de tratamientos	2001,19	5	400,237		
Total	13024,2	7			

c) ANOVA para factor: Concentración de catalizador					
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Entre Tratamientos	5740,72	1	5740,72	4,73	0,0726
Dentro de tratamientos	7283,48	6	1213,91		
Total	13024,2	7			

De acuerdo a los Análisis de Varianza mostrados a través de las **Tablas 10 y 11** para cada Mezcla, se encuentra que en la Mezcla 1, el factor significativo es la concentración de Raquis con un Valor P de 0.0015, mientras que los otros factores no son significativos, indicando que éstos no tienen un efecto sobre la respuesta (Energía). Por otro lado, en la Mezcla 2 el factor significativo es la concentración de Lodo con un Valor P de 0.0093 y aunque los valores P de los factores concentración de Raquis y concentración de Catalizador indican no tener efecto, sus valores se encuentran bastante cercanos al nivel de significancia considerado (0.05). Por lo anterior, los tres factores son importantes dentro de la mezcla y deben ser considerados en los análisis siguientes.

Ahora, considerando los tres componentes de la mezcla 1 y 2, se obtiene el Análisis de Varianza del modelo para cada una de las mezclas:

Análisis del modelo para la Mezcla 1:

Tabla 12 Efectos estimados del modelo completo para la Mezcla 1

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Media	62558,6	1	62558,6		
Lineal	2882,09	2	1441,04	12,61	0,0111
Error	571,4	5	114,28		
Total	66012,1	8			

Modelo	ES	R ²	R ² ajustado
Lineal	10,6902	83,45	76,84

Tabla 13. Análisis de Varianza y estadísticos para el modelo de Mezcla 1

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Modelo lineal	2882,09	2	1441,04	12,61	0,0111
Error Total	571,4	5	114,28		
Total (corr.)	3453,49	7			

Estadísticos	
R-cuadrado	83,45%
R-cuadrado ajustado	76,84 %
Estadístico Durbin-Watson	2,463 (P=0,7255)
Autocorrelación	-0,268719

De acuerdo al anterior resultado, el modelo lineal es adecuado para los datos, mostrando en el Análisis de Varianza existe una relación estadísticamente significativa entre las concentraciones de los componentes y la respuesta Energía, dado a que el valor P del modelo es 0.0111 lo cual es menor al valor del nivel de significancia (0.05), por lo que el modelo explicaría adecuadamente el comportamiento de la variable de respuesta. Esto se puede evidenciar con los valores de R^2 y R^2 ajustado obtenidos, siendo $R^2 = 83.45\%$ y R^2 ajustado = 76.84%.

En la **Figuras 17** es posible predecir que la mezcla que pudiese dar mejores resultados en Energía (del orden de 120 KJ) cuando las concentraciones de Raquis (EFB), Lodo (FE) y Catalizador son 0.11, 0.89 y 0.0 respectivamente. Como puede verse, el mejor dato predicho de Energía es cuando no hay presencia de catalizador en la mezcla.

Figura 17. Contornos de la Superficie de respuesta – Mezcla 1

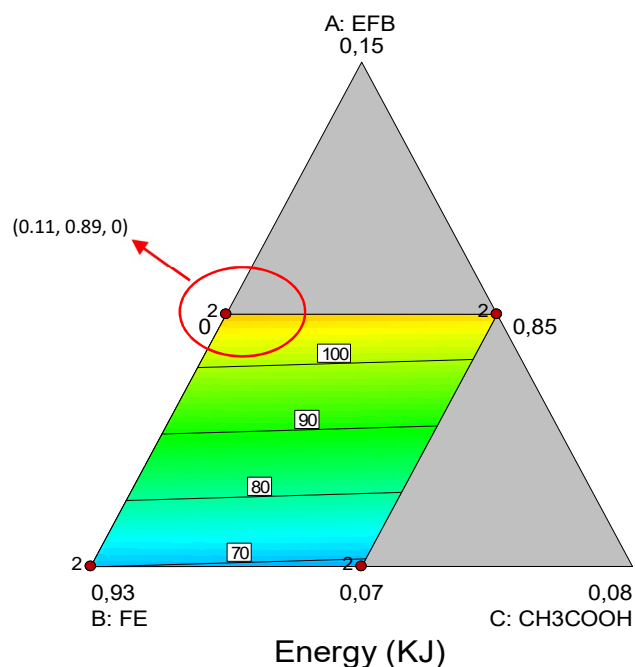
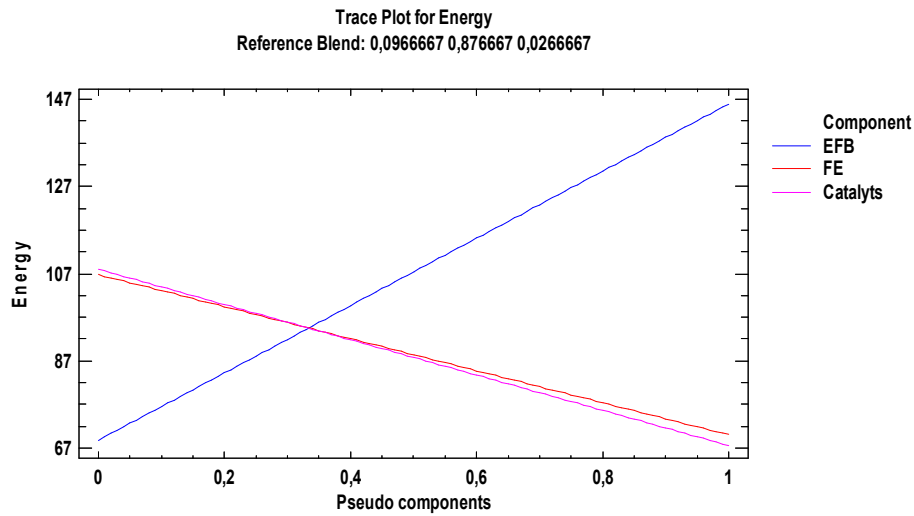


Figura 18. Gráfico de trazas para Mezcla 1



Ahora bien, se desea saber cuál de los componentes tiene mayor incidencia o efecto sobre la respuesta, para ello se analizan los gráficos de trazos, el cual muestra los valores de los componentes en forma de pseudocomponentes, siendo esto el equivalente de las variables codificadas en diseños factoriales. Se entrega en forma de pseudocomponentes por ser un diseño de mezcla donde las cantidades de los componentes individuales, siendo i uno de los componentes y existen $i = 1, 2, \dots, q$ componentes, se encuentran restringidas a un valor inferior ($l_i \leq x_i \leq 1$) o superior ($0 \leq x_i \leq u_i$) y tienen la transformación definida como:

Para los L-pseudocomponentes (límite inferior):
$$x'_i = \frac{x_i - l_i}{1 - \sum_{i=1}^q l_i}$$

Para los U-pseudocomponentes (límite superior):
$$x'_i = \frac{u_i - x_i}{\sum_{i=1}^q u_i - 1}$$

Cumpliendo además con la condición $x'_1 + x'_2 + \dots + x'_p = 1$

Esto se recomienda usar para reducir problemas de multicolinealidad entre las proporciones y facilitar la construcción del modelo¹. Así las cosas, los valores codificados para el diseño de mezcla se presentan en la **Tabla 14**:

Tabla 14. Valores codificados de los componentes

Componente	Valores inferiores codificados	Valores superiores codificados
Raquis (EFB)	0,07 = 0	0,11 = 0,5
Lodo (FE)	0,85 = 0	0,93 = 1
Catalizador	0 = 0	0,04 = 0,5

¹ Humberto Gutiérrez y Román de la Vara. Libro: Análisis y Diseños de Experimentos. 2da Edición, pag.499.

La anterior explicación ayuda a entender mejor cómo se muestran los datos en la gráfica de trazos, observando que los resultados del experimento de la mezcla 1 indicaron que el componente con mayor efecto es la concentración de raquis. Para los mayores valores de Energía, se puede llegar a conseguir con la concentración máxima de raquis (0.5 = 11 gramos), mientras que el aumento en la concentración del lodo y del catalizador hacen que disminuyan los valores de Energía (**Figura 18**).

Análisis del modelo para la Mezcla 2:

Tabla 15. Efectos estimados del modelo completo para la Mezcla 2

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Media	95727,8	1	95727,8		
Lineal	10806,7	2	5403,35	12,18	0,0120
Error	2217,51	5	443,502		
Total	108752,	8			

Modelo	ES	R ²	R ² ajustado
Lineal	21,0595	82,97	76,16

Tabla 16. Análisis de Varianza y estadísticos para el modelo de Mezcla 2

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Fo	Valor-P
Modelo lineal	10806,7	2	5403,35	12,18	0,0120
Error Total	2217,51	5	443,502		
Total (corr.)	13024,2	7			

Estadísticos	
R-cuadrado	82,97%
R-cuadrado ajustado	76,16 %
Estadístico Durbin-Watson	1,06646 (P=0,1026)
Autocorrelación	0,398519

De acuerdo al anterior resultado, el modelo lineal es adecuado para los datos, mostrando en el Análisis de Varianza existe una relación estadísticamente significativa entre las concentraciones de los componentes y la respuesta Energía, dado a que el valor P del modelo es menor a 0.05, por lo que el modelo explicaría adecuadamente el comportamiento de la variable de respuesta. Esto se puede evidenciar con los valores de R² y R² ajustado obtenidos, siendo R² = 82.97% y R² ajustado = 76.16%.

En la **Figura 19** es posible ver que la mezcla que pudiese dar mejores resultados en Energía (del orden de 161 KJ) es cuando las concentraciones de Raquis (EFB), Lodo (FE) y Catalizador son 0.11, 0.85 y 0.04 respectivamente.

Figura 19. Contornos de la Superficie de respuesta – Mezcla 2

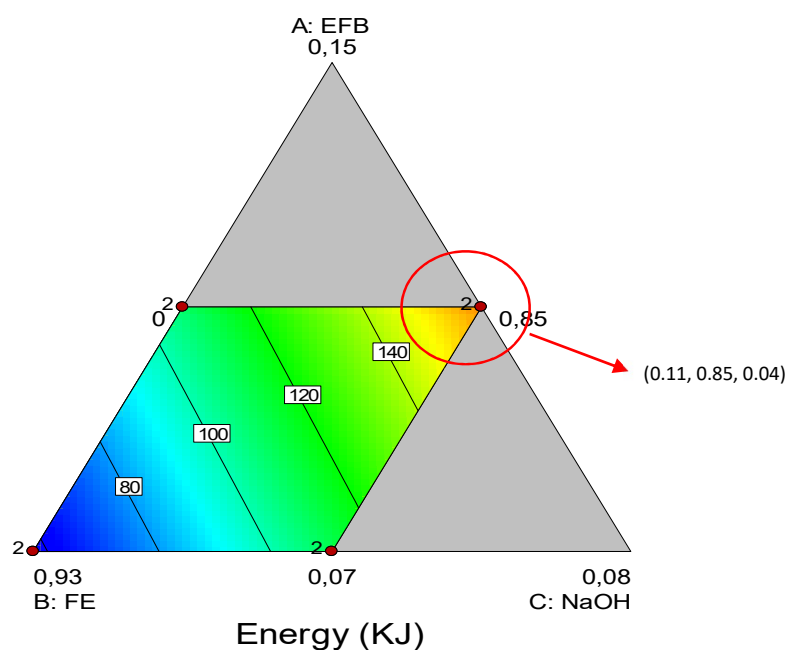
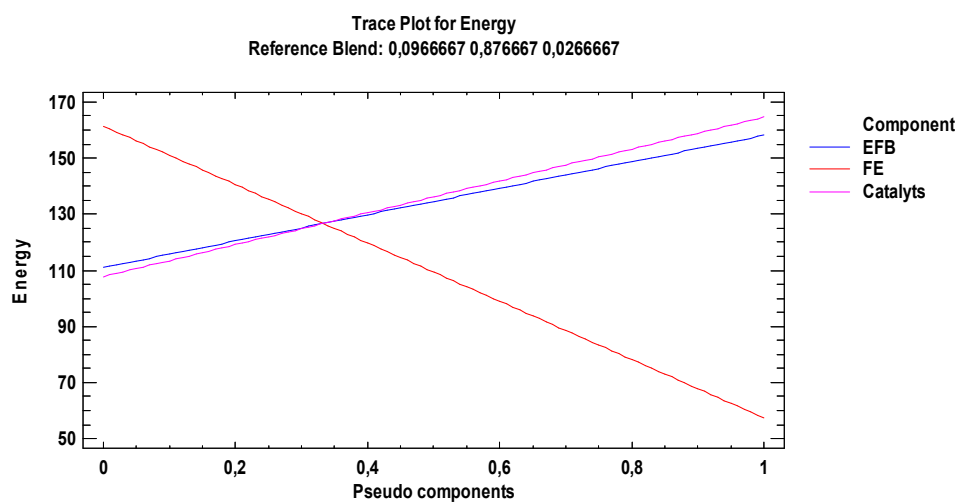


Figura 20. Gráfico de trazas para Mezcla 2



Como se puede visualizar, los resultados del experimento de la Mezcla 2 indicaron que el componente con mayor efecto es la concentración de Catalizador seguido por la concentración de Raquis. Para los mayores valores de Energía se pueden llegar a conseguir con la concentración máxima de Catalizador ($0.5 = 0.04$ gramos) y de Raquis ($0.5 = 0.11$), mientras que el aumento en la concentración del lodo hace que disminuyan los valores de la respuesta (**Figura 20**).

Como se ha visto la influencia de cada factor en la mezcla, ahora se desea conocer la influencia del tipo de catalizador y si éste tiene o no significancia dentro de la mezcla. Para ello se hace una comparación entre los tipos de catalizadores empleados mediante un Diseño de Comparaciones Pareadas. Para iniciar, se tienen las hipótesis:

Hipótesis nula => $H_0: \mu_d \text{ Ácido Acético} = \text{Hidróxido de Sodio}$
 Hipótesis alternativa => $H_1: \mu_d \text{ Ácido Acético} < \text{Hidróxido de Sodio}$

Ho se rechaza si se cumple que $t_o < -t_{\alpha, n-1}$ o si el $Valor - P < \alpha$. De no rechazarse la hipótesis nula indicaría que el Catalizador Hidróxido de Sodio y el Ácido Acético tienen efectos iguales, mientras que la hipótesis alternativa indicaría que el Catalizador Hidróxido de Sodio tiene un efecto mayor, resultando en mayores valores de Energía. Para los cálculos, se tomaron los datos de la variable de respuesta Energía, donde la concentración de catalizador tanto de Ácido Acético como de Hidróxido de Sodio era de 4% y se efectuó la determinación del estadístico t_o para muestras pareadas, obteniendo lo mostrado en la **Tabla 17**:

Tabla 17. Resultados de la prueba t pareada entre tipo de catalizadores empleados

Ac. Acético	Hidróxido de Sodio	d_j	\bar{d}	S_d	t_o
82,694	76,696	5,99789958	-48,3577	37,308	-2,592
100,393	155,844	-55,4511701			
67,882	134,678	-66,7960445			
100,308	177,489	-77,1813124			

	Ac. Acético	Hidróxido de Sodio
Media aritmética	87,82	136,18
n (muestras)	4	4
Nivel de significancia (α)	0,05	0,05
Varianza	245,94	1877,90
Grados de libertad	3	3
Desviación estándar	15,68	43,33

Valor crítico de t (una cola):
$-t_{0,05,3} = -2,353$

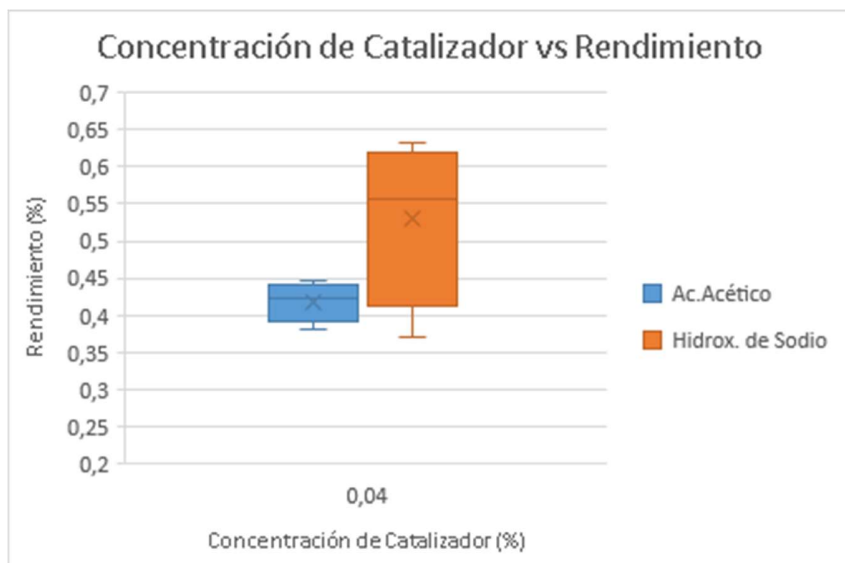
Valor-P:
0,04

d_j = diferencia entre observaciones, \bar{d} = media muestral de diferencias, S_d = Desviación estándar muestral de las diferencias, t_o = Estadístico de prueba

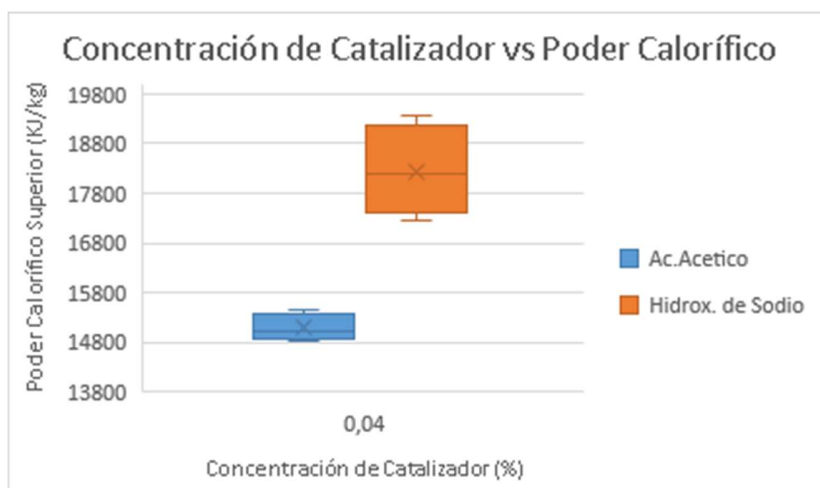
Al obtener los anteriores resultados, se puede observar que $t_o = -2,592$ y al comparar con $-t_{0,05,3} = -2,353$, el estadístico t_o resulta ser menor, siendo entonces que $t_o < -t_{\alpha, n-1}$, por lo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa indicando que el Catalizador Hidróxido de Sodio tiene un efecto mayor al Ácido Acético. Al comparar el Valor-P dado confirma esta decisión, pues el Valor-P obtenido es de 0.04 para un nivel de significancia de 0.05. Aunque el rechazo no es contundente, puesto a que el Valor-P se encuentra muy cercano al nivel de significancia, esto puede deberse a la cantidad de muestras analizadas ($n=4$), sin embargo, se puede apreciar que la media del Hidróxido de Sodio es mayor (136.18).

Sumado a esto, se hace una comparación de diferencia de medias de manera gráfica y analítica con el fin de observar mejor cómo es el efecto de los catalizadores utilizados:

Figura 21. Influencia de la concentración de Catalizadores en Variables de respuesta Rendimiento y Poder Calorífico



a) Influencia de catalizadores en la variable de respuesta: Rendimiento



b) Influencia de catalizadores en la variable de respuesta: Poder Calorífico

En la **Figura 21.a** y **21.b**, se puede observar que los mayores valores de Rendimiento y Poder Calorífico Superior se logran cuando es usado el catalizador Hidróxido de Sodio, puesto que, en Rendimiento, se logró alcanzar valores máximos de 63% en comparación con el Ácido Acético donde su mejor valor de Rendimiento fue de 44%. Para Poder Calorífico pasa de forma similar, donde para el Hidróxido de Sodio el rango se sitúa entre 17200 – 19300 KJ/kg y para el Ácido Acético el rango se encuentra entre 14800 – 15500 KJ/kg. Para saber cuál de los catalizadores entregan mayor cantidad de energía y si esto difiere o no de los experimentos donde la concentración de catalizador era cero (ausencia de catalizador en la mezcla), se muestra este comportamiento en las siguientes figuras:

Figura 22. Influencia de la Concentración de Catalizadores en Variable de respuesta Energía

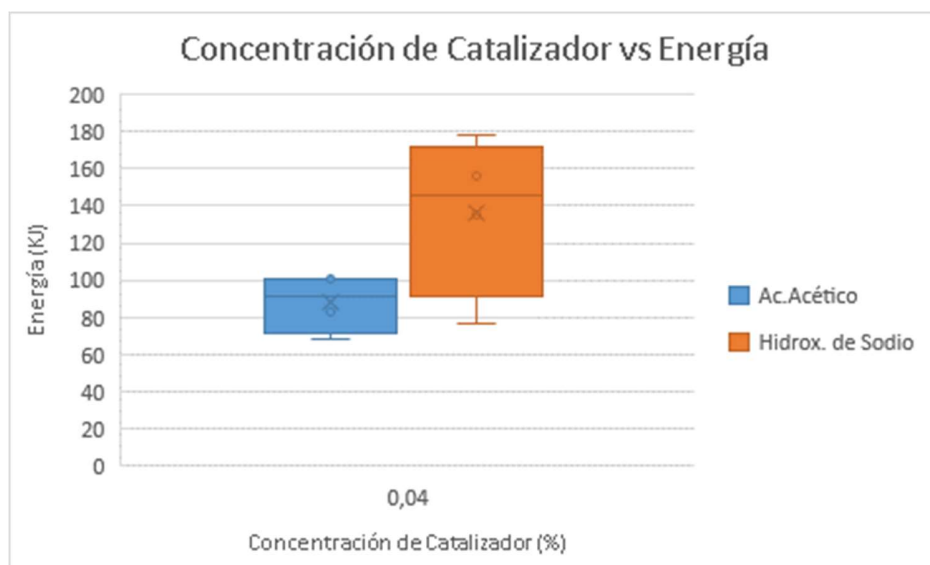
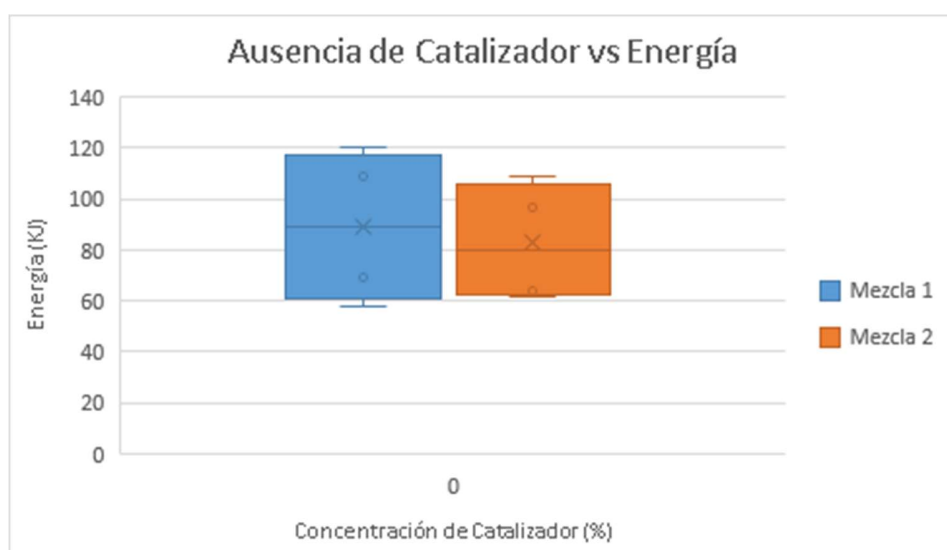


Figura 23. Comportamiento de la Variable de respuesta Energía, en ausencia de catalizador



En la **Figura 22**, se puede corroborar la influencia de la Concentración del catalizador Hidróxido de Sodio, donde entrega Energías del orden de 155 – 177 KJ como máximos valores, en cambio el Ácido Acético maneja valores máximos de Energía de 82 – 100 KJ. En contraste con el uso de los catalizadores mencionados, al observar el comportamiento de la respuesta Energía cuando no se utiliza ningún catalizador, como se muestra en la **Figura 23**, el comportamiento de la Mezcla 1 y la Mezcla 2 (cada experimento de mezcla ejecutado) tienen conductas similares, donde se visualiza una pequeña variación propia y atribuible al error experimental. Otra información relevante mostrada por la **Figura 23** es que los valores de Energía obtenidos se encuentran dentro del rango de 57 KJ como mínimo valor y 108 KJ como máximo valor entre las dos mezclas o experimentos, que

comparado con los experimentos donde se tiene presencia del catalizador, se establece que la concentración de Catalizador dentro de la mezcla hace que se obtengan mejores resultados en cuanto a Energía se refiere. Al revisar analíticamente la diferencia de medias de cada una de estas variables de respuesta y planteando la hipótesis nula como $H_0: \mu_1 = \mu_2$ y la hipótesis alternativa como $H_a: \mu_1 < \mu_2$, donde μ_1 es la media de la variable de respuesta en estudio para el catalizador Ácido Acético y μ_2 es la media de la variable de respuesta en estudio para el catalizador Hidróxido de Sodio, se obtiene lo mostrado en la **Tabla 18**:

Tabla 18. Prueba de Diferencia de Medias para cada Catalizador y Variable de respuesta

RENDIMIENTO	Ac. Acético	Hidróxido de Sodio	Decisión
Media	0,4188	0,5289	
Estadístico t_o		-1,9079	$t_o > -t_\alpha$
Valor P		0,0525	Valor P $> \alpha$
Nivel de Significancia α		0,05	No se rechaza H_0
Valor crítico de t_α (una cola)		1,9432	
PODER CALORIFICO	Ac. Acético	Hidróxido de Sodio	Decisión
Media	15093,15	18249,4	
Estadístico t_o		-6,5834	$t_o < -t_\alpha$
Valor P		0,0003	Valor P $< \alpha$
Nivel de Significancia α		0,05	Se rechaza H_0
Valor crítico de t_α (una cola)		1,9432	
ENERGIA	Ac. Acético	Hidróxido de Sodio	Decisión
Media	87,8193	136,1770	
Estadístico t_o		-2,0986	$t_o < -t_\alpha$
Valor P		0,0403	Valor P $< \alpha$
Nivel de Significancia α		0,05	Se rechaza H_0
Valor crítico de t_α (una cola)		1,9432	

Los resultados de las diferencias de medias de cada variable de respuesta en la **Tabla 18**, soporta lo mostrado en las **Figuras 21 y 22**. Las medias de Rendimiento muestran que son iguales y por ello se acepta la hipótesis nula, sin embargo, se aprecia que esta decisión es bastante débil debido a que tanto el estadístico t_o como el Valor P se encuentran muy cercanos al límite de rechazo, mientras que las medias de Poder Calorífico Superior y Energía resultan en un valor de estadístico t_o y Valor P que hacen rechazar la H_0 y por consiguiente las medias son diferentes, más específicamente la media del Poder Calorífico Superior y de Energía es mayor cuando se utiliza Hidróxido de Sodio, lo que indica que el uso de éste catalizador dentro de la mezcla tiene el efecto buscado.

Una vez revisado cuál de los catalizadores es el que tiene un efecto esperado en la respuesta y cómo la influye, se elige el Hidróxido de sodio como catalizador para encontrar la condición recomendada de mezcla, debido a que éste catalizador ha demostrado tener mejor desempeño durante el tratamiento hidrotérmico del raquis y lodo para la obtención de Energía.

Ahora bien, establecido con cuál catalizador trabajar, se utiliza el experimento de mezcla con Hidróxido de Sodio (Mezcla 2) para encontrar esa condición recomendada de mezcla. Como se verificó antes, los efectos estimados del modelo y el ANOVA indicaron que el modelo que describe a la respuesta adecuadamente es lineal y además significativo con un valor P de 0.012, por lo que se procede a validar los resultados obtenidos verificándose los supuestos de Normalidad, Homocedasticidad e Independencia mediante las gráficas de los residuales:

Figura 24. Gráfico de Normalidad – Mezcla 2

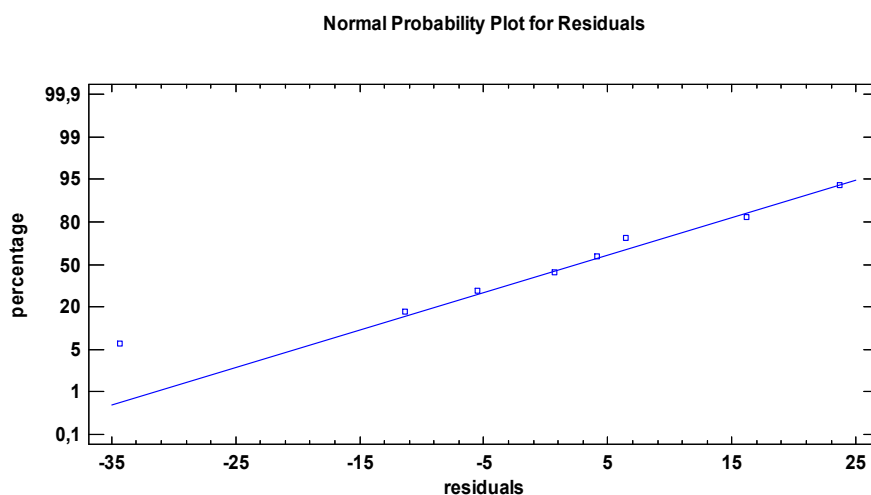


Figura 25. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Raquis – Mezcla 2

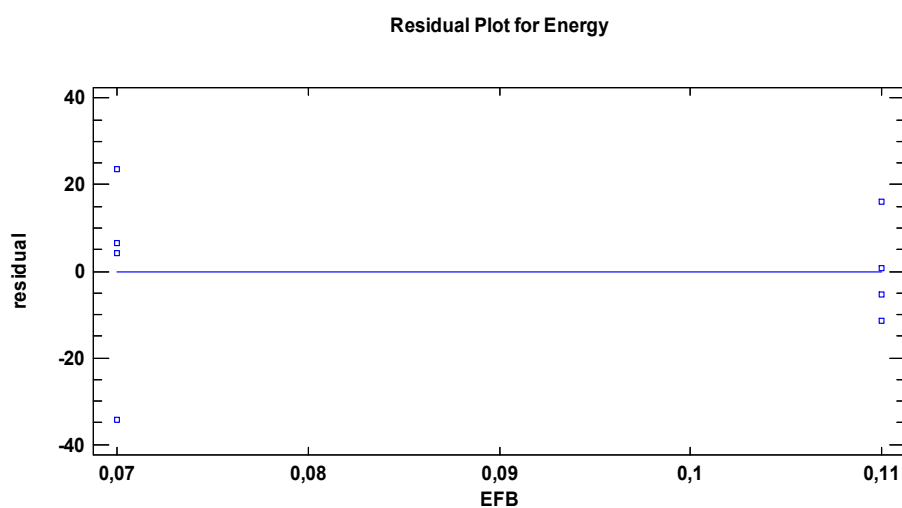


Figura 26. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Lodo – Mezcla 2

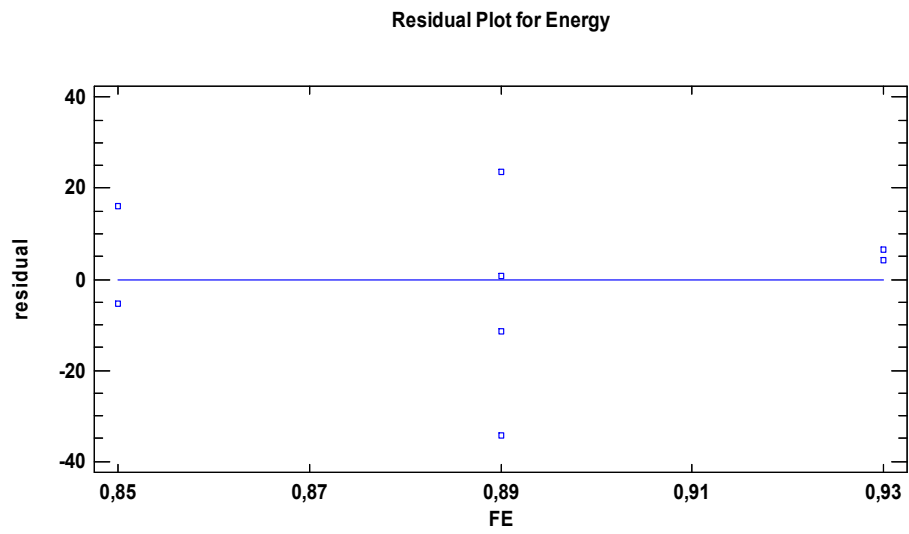


Figura 27. Gráfico de Residuales contra factor Concentración de Catalizador – Mezcla 2

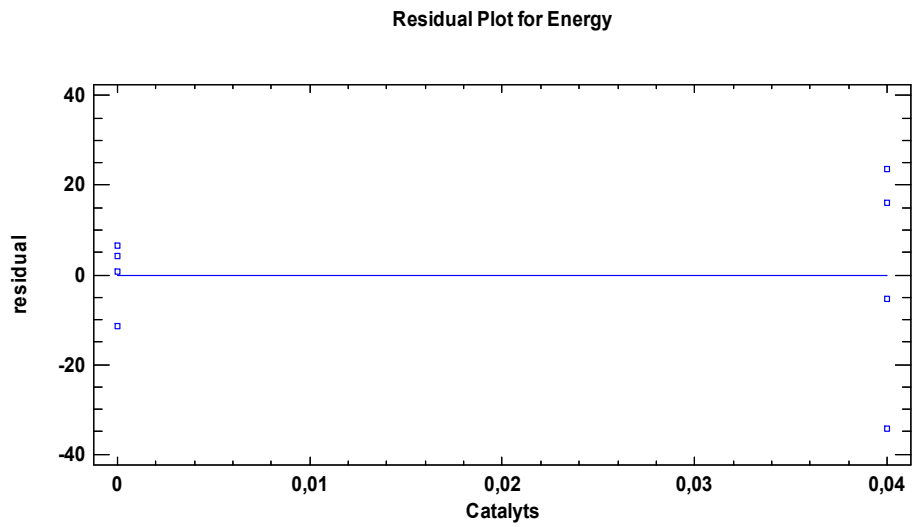
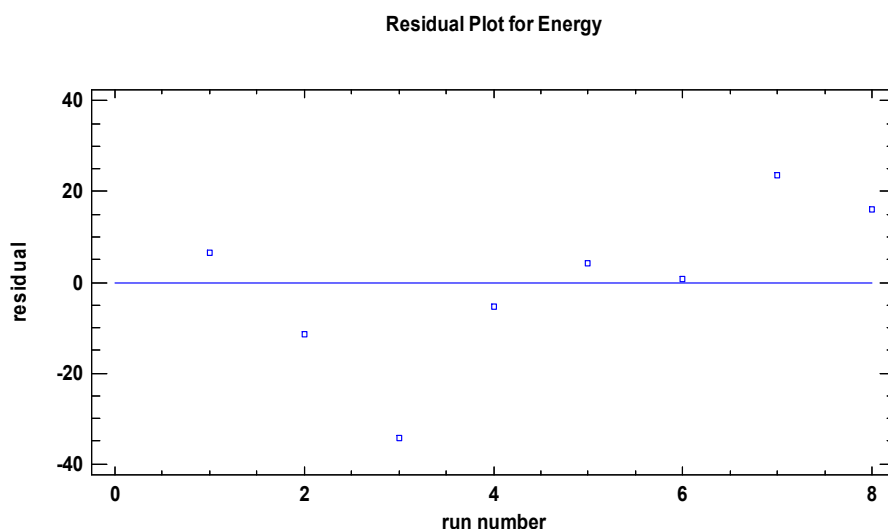


Figura 28. Gráfico de Residuales contra corrida – Mezcla 2



Analizando cada gráfica de residuales, se puede evidenciar que en la gráfica de normalidad, los residuales se ubican muy próximos a la línea indicando un comportamiento normal, en las gráficas de residuales contra factores (Concentración de raquis, lodo y catalizador), la dispersión observada entre los niveles de cada factor puede indicar que sus varianzas son iguales, sin embargo se encuentran algo dudosas sobre todo la gráfica de Concentración de lodos, por lo que se realizó el test de Bartlett para todos los factores con el fin de corroborar las varianzas, encontrando que los resultados de valor P para los factores EFB, FE y Catalyst fueron de 0.2632, 0.1980 y 0.0834 respectivamente, corroborando que se cumplen, por otro lado la gráfica de residuales contra corrida puede ser también un poco dudosa, mostrando al parecer un patrón marcado, pero la prueba Durbin-Watson en la **Tabla 16** muestra éste estadístico con un Valor P mayor a 0.05 indicando que los datos son independientes. Con estas verificaciones, se evidencia que se cumple con cada uno de los supuestos.

Por cuestiones de disponibilidad de material, no fue posible realizar más pruebas para aumentar el diseño y con ello optimizar el modelo, por esta razón, dado a que el modelo resultó significativo y además se ha verificado la idoneidad de dicho modelo, se gráfica el mismo, con el fin de escoger los mejores valores predichos y establecer así una mezcla recomendada. El modelo es el siguiente:

$$Energy = 1227,581 * EFB - 30,639 * FE + 1308,755 * NaOH$$

Donde los valores de los componentes se encuentran en términos reales. En las **Figuras 29 y 30** se observa el modelo de forma gráfica:

Figura 29. Superficie de contorno

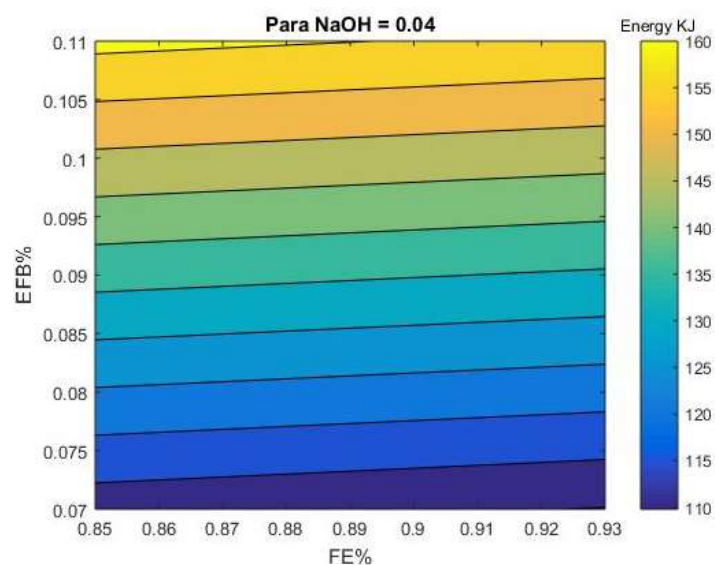
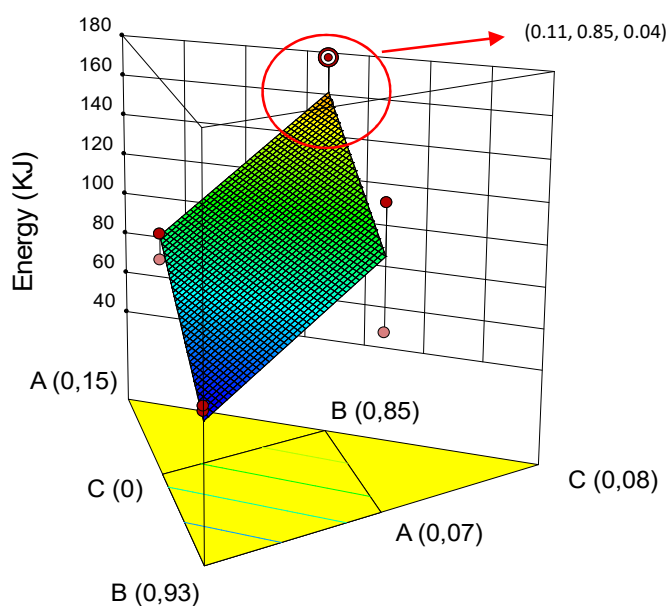


Figura 30. Gráfica de superficie en ternario



Como puede verse, los mejores valores de Energía se pueden esperar con las concentraciones de 0.11 raquis (11%), 0.85 de lodos (85%) y 0.04 de NaOH (4%). Con estas proporciones de cada componente, se podría esperar valores de Energía alrededor de 160 KJ, maximizando esta variable de interés. Por tal motivo, se establece estas proporciones de componentes como la condición recomendada para la mezcla y punto de partida para usar en la segunda etapa de la presente investigación.

7.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES SEGUNDA ETAPA

Se ejecutó la segunda etapa usando las proporciones de componentes en la mezcla seleccionada (11 gramos de raquis, 85 de gramos de lodo, 4 gramos de NaOH) ya que con ella es que se obtienen los mejores valores de Energía. Como catalizador se usó el NaOH dado a que mostró mejor desempeño como se indicó anteriormente. Para el cálculo del Rendimiento, Poder Calorífico y Energía a partir de las muestras procesadas, se procedió como en la primera etapa y arrojó los datos mostrados en la **Tabla 19**, allí se puede visualizar el porcentaje de volátiles, de cenizas y Carbón Fijo luego del tratamiento en el reactor aplicado a la mezcla de Raquis, Lodo y catalizador.

El objetivo en esta oportunidad era la de encontrar el mejor tratamiento para la mezcla escogida estableciendo así una zona de trabajo. Los resultados de la ejecución del diseño de experimento planeado se pueden apreciar en la **Tabla 20**.

Tabla 19. Contenido de Volátiles, Cenizas y Carbón Fijo en las muestras analizadas – Etapa 2

Corrida	% Volátiles	% Cenizas	% Carbón Fijo
1	75,95	3,04	21,01
2	75,59	3,15	21,25
3	75,03	3,12	21,85
4	73,68	3,11	23,20
5	75,82	3,16	21,02
6	70,61	3,05	26,34
7	76,45	2,96	20,59
8	73,77	2,97	23,26
9	75,57	2,96	21,47
10	75,24	3,17	21,59
11	75,68	3,14	21,18
12	75,00	3,10	21,90
13	72,75	3,16	24,09
14	74,59	3,05	22,36

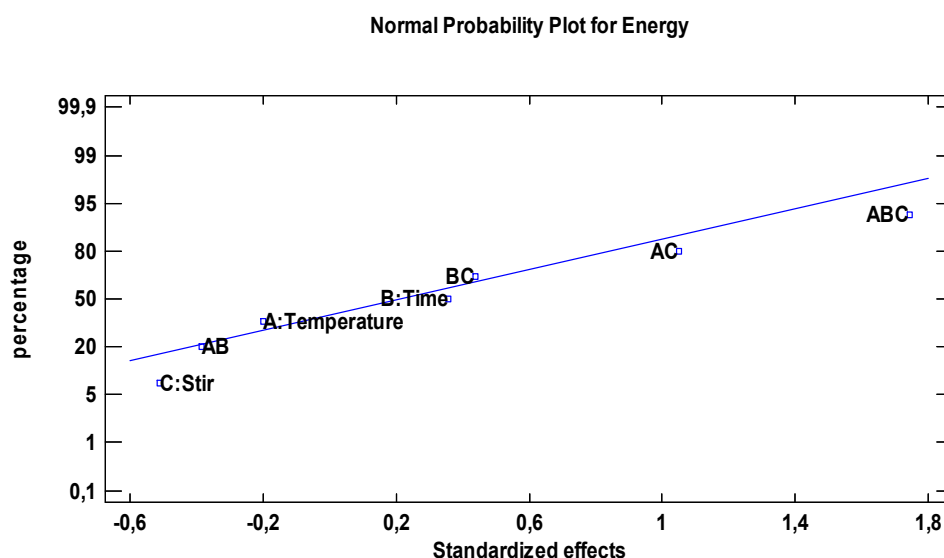
Tabla 20. Resultados del diseño factorial Completo 2^3 con $n=6$

Corrida	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Agitación (rpm)	Rendimiento (%)	PCS (KJ/kg)	Energía (KJ)
1	200*	60	800	0,65	18236,2	239,61
2	200*	60	800	0,66	18284,8	237,37
3	225	90	1000	0,59	18401,4	239,01
4	175	30	600	0,88	18667,0	206,52
5	175	90	1000	0,66	18238,9	187,36
6	175	30	1000	0,83	19281,0	200,56
7	225	30	1000	0,66	18154,6	188,61
8	225	30	600	0,70	18678,5	227,01
9	200*	60	800	0,57	18326,6	163,79
10	175	90	600	0,77	18351,1	254,41
11	200*	60	800	0,82	18269,6	169,08
12	200*	60	800	0,82	18412,0	192,33
13	225	90	600	0,59	18840,8	175,45
14	200*	60	800	0,59	18501,3	173,47

*Puntos centrales

El análisis de los resultados del experimento se realizó en el software Statgraphics y en R, arrojando lo siguiente:

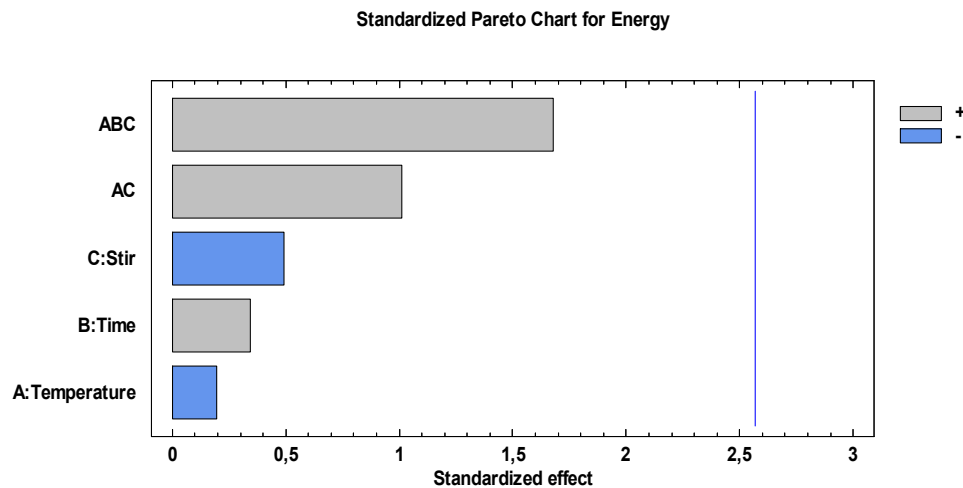
Figura 31. Gráfica de Probabilidad Normal de efectos – Variable: Energía



De acuerdo a la gráfica de probabilidad normal de efectos, se puede observar que el efecto de la interacción de tercer orden ABC (Temperatura, Tiempo y Agitación) junto con el efecto del factor C (Agitación) son los que se encuentran un poco alejados de la línea recta en comparación con el resto, lo que indicaría que son significativos, y quienes continuaría en el análisis pese a estar sobre la línea

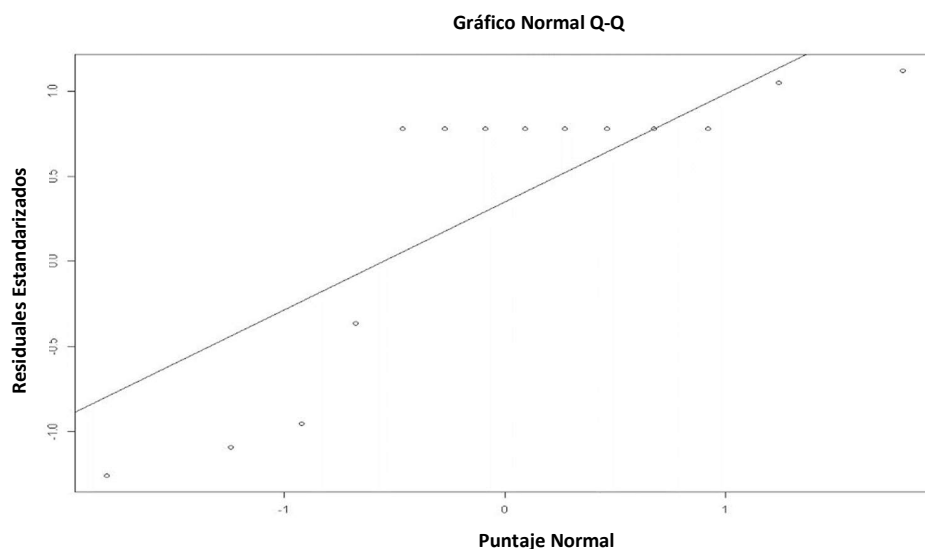
de normalidad, son los efectos de A y B por encontrarse dentro de la interacción ABC, sin embargo, al excluir los efectos AB y BC se observa que no hay significancia de ningún factor de acuerdo a la gráfica de Pareto (Ver **Figura 32**). Se procede a verificar supuestos a ver si se encuentra alguna anomalía con los datos:

Figura 32. Gráfica de Pareto – Variable: Energía



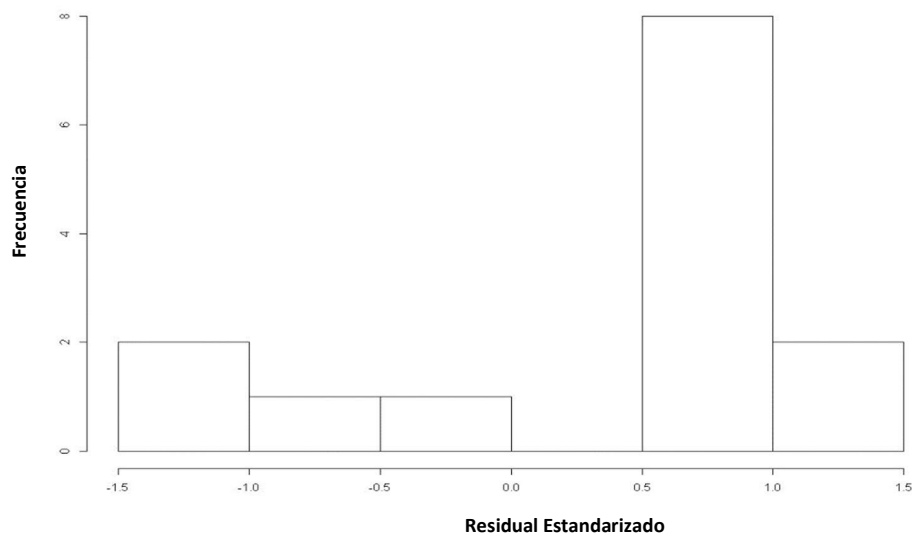
Al realizar prueba de Shapiro-Wilk para comprobar normalidad, éste da un valor P de 0.0004944 indicando que los datos no cumplen con este requisito. Al realizar la prueba de Homocedasticidad de cada factor da un valor P de 1 e Independencia con la prueba Durbin-Watson también cumple con un valor P de 0.1915. El incumplimiento de normalidad se puede visualizar en la **Figura 33**:

Figura 33. Gráfico de Normalidad



Por lo que se procede a transformar los datos a través de una transformación Box-Cox y se verifica nuevamente los supuestos, encontrando que cumple para independencia donde la prueba de Shapiro-Wilks resulta en un valor P de 0.1822 y homocedasticidad con valor P de 1 para los factores, mientras que el supuesto de normalidad sigue sin cumplirse con un valor P de 0.0005528. Se revisó histograma de residuales (Ver **Figura 34**).

Figura 34. Histograma de residuales estandarizados



Como puede observarse, los residuales se encuentran hacia la derecha, mostrando que la relación es difícilmente lineal, es por esto que la transformación Box-Cox no arregla el problema. A causa de esto, fue necesario probar otro tipo de relación de los datos, y como se observa que la curtosis de los residuales en el histograma se encuentra hacia la derecha, esto es uno de los indicadores de una función Cobb-Douglas lo cual sería una relación no lineal. La Función Cobb-Douglas tiene la forma general:

$$q = c * \prod_i x_i^{a_i}$$

Donde $c, a_i > 0$ y el índice i corresponde a los factores de producción (como: las cantidades de trabajo o capital utilizados para producir un bien). Y la función más utilizada y conocida es:

$$Q = A * T^\alpha * K^\beta$$

Donde:

Q = Producción Total

T = trabajo insumo

K = capital insumo

A = factor total de productividad

α y β = son constantes determinadas por la tecnología disponible y representan las elasticidades producto del trabajo y capital respectivamente.

Esta función fue planteada para representar relaciones entre un producto y las variaciones de los insumos tecnología, trabajo y capital. A pesar de que con esta relación se busca estimar la función

de producción de un país y proyectar su crecimiento económico, se ha utilizado esta función en otros contextos que tienen similar comportamiento como la función Utilidad donde se relacionan las cantidades consumidas entre un bien y el otro. Para encontrar esta relación, considerando los factores que se tienen en el experimento, puede adaptar la función Cobb-Douglas como:

$$Energy = A * T^{\alpha} * t^{\beta} * s^{\gamma}$$

Donde:

Energy = Nivel de energía obtenido, en KJ

T = Temperatura, en °C

t = Tiempo, en minutos

s = Agitación, en rpm

A = constante de la función

Planteada la función anterior, se calculó datos de Energía proyectados que, junto con los datos reales de Energía obtenidos en experimentación, se realizó una optimización de la función planteada, a través del método de mínimos cuadrados del error con la ayuda de la función Solver y así hallar los exponentes de la función (α , β , γ). Los exponentes resultantes fueron: $\alpha = 0.083$, $\beta = 0.013$, $\gamma = 1.209$. Posteriormente para encontrar el modelo, se creó una nueva variable que relacionara cada factor y su exponente denominada NewVar, la cual es el producto de la multiplicación de $T^{\alpha} * t^{\beta} * s^{\gamma}$. Con los datos de la columna NewVar y los resultados experimentales de Energía, se aplicó la opción Regresión de Excel para hallar así el modelo, el coeficiente del modelo que ocuparía el lugar de A en la función inicial planteada, los estadísticos R^2 y R^2 ajustados y el respectivo ANOVA. Se realizó además el test de falta de ajuste para completar el análisis y confirmar la idoneidad del modelo obtenido.

Tabla 21. Datos utilizados para establecer la Regresión

Corrida	NewVar	ENERGIA (KJ)
1	5295,87	239,61
2	5295,87	237,37
3	7041,03	239,01
4	3665,72	206,52
5	6895,68	187,36
6	6797,90	200,56
7	6941,19	188,61
8	3742,99	227,01
9	5295,87	163,79
10	3718,45	254,41
11	5295,87	169,08
12	5295,87	192,33
13	3796,83	175,45
14	5295,87	173,47

Tabla 22. Análisis de Varianza del modelo de Regresión

ANÁLISIS DE VARIANZA					
	GL	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	Valor P
Regresión	1	548229,64	548229,64	155,79	3,1156E-08
Residuos	13	45747,19	3519,01		
Total	14	593976,82			

Factores	Coefficientes	Probabilidad
NewVar	0,0363	1,3017E-08

Estadísticas de la regresión	
Coefficiente de Pearson	0,961
R ²	0,923
R ² ajustado	0,846
Error típico	59,321
Observaciones	14

De acuerdo al análisis de varianza del modelo, se puede observar que el modelo obtenido y el coeficiente para el factor NewVar son bastante significativo con valores P de 3.1156×10^{-08} y 1.3017×10^{-08} respectivamente. Se puede ver además, que el valor del R² con 92% y R² ajustado con 84% constituyen buenos indicadores del comportamiento del modelo en la forma como describe al fenómeno estudiado. Por otro lado, al realizar la prueba de falta de ajuste (lack of fit), el valor P resulta en 0.2499 indicando no ser significativo y por ende el modelo encontrado se ajusta a los datos.

Siendo así, el modelo resultante del análisis, es:

$$Energy = 0,0363 * T^{0,082} * t^{0,013} * s^{1,209}$$

Teniendo este modelo, se hace la representación gráfica para encontrar la mejor zona de operación:

Figura 35. Gráfica de contorno – Agitación: 600 rpm

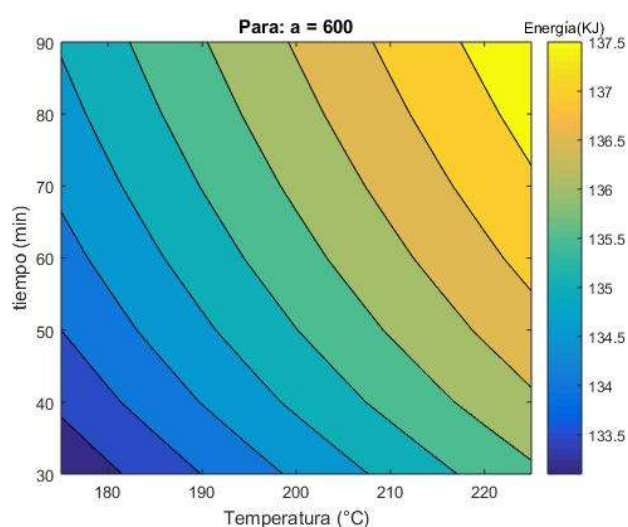


Figura 36. Gráfica de contorno – Agitación: 800 rpm

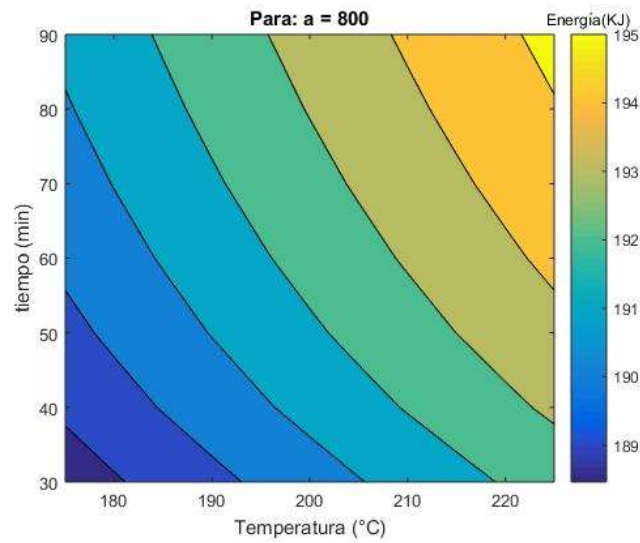
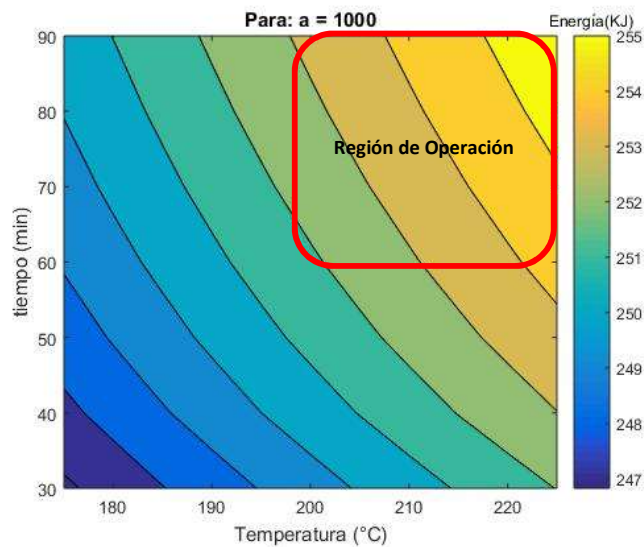


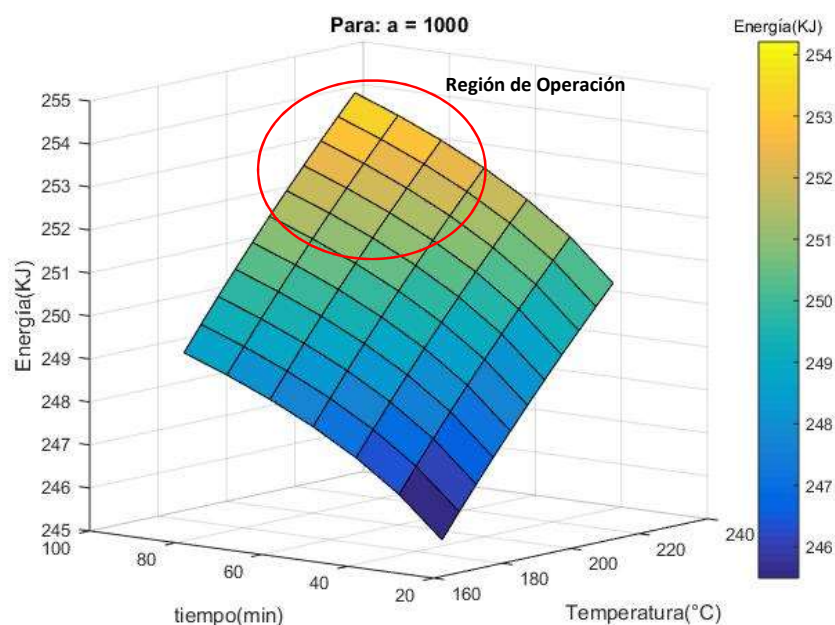
Figura 37. Gráfica de contorno – Agitación: 1000 rpm



En las **Figuras 35, 36 y 37** se visualiza el comportamiento de la variable Energía, en diferentes tiempo y temperatura y a una agitación determinada, mostrando que se obtiene menores niveles de energía cuando se tiene menores rangos de tiempo, temperatura y a menor agitación, obteniendo alrededor de 136 a 137 KJ nivel de Energía como máximos valores en estas condiciones. Mientras que a condiciones de tiempo, temperatura y agitación mayores (**Figura 37**), los niveles de Energía que pueden obtenerse se encuentran entre 252 – 255 KJ. Por tal motivo, las condiciones donde mejores niveles de Energía se pueden llegar a obtener se encuentran en el rango de Temperatura: 200 – 225 $^{\circ}\text{C}$, Tiempo: 60 – 90 min y agitación máxima de 1000 rpm. Lo anterior puede también visualizarse en la **Figura 38**. Aunque con este ejercicio se establece una región de operación, es de aclarar que esta

escogencia de la región es teórica, puesto que hubo limitaciones experimentales para validarla correctamente en laboratorio.

Figura 38. Gráfica de Superficie para Agitación: 1000 rpm



En otro enfoque del análisis, para conocer las ganancias de Energía obtenidas en el proceso, se tiene en cuenta el análisis próximo realizado al Raquis crudo, el cual fue aportado por la empresa Palmaceite S.A. y mostrado en la **Tabla 2** en el apartado 4.2. del presente documento, para comparar el Carbón Fijo del raquis crudo inicial contra el Carbón Fijo resultante del tratamiento de ese Raquis, con lodo y catalizador. En la **Tabla 23** se puede observar que el Carbón Fijo del raquis es de 11.86% mientras que los carbones fijos obtenidos en el tratamiento presentan un rango de 20.59% - 26.34%, indicando un incremento entre el 42.40% - 54.97%.

Así mismo, con el apoyo del poder calorífico inicial del raquis, se determina el nivel de Energía que tiene el raquis ingresado en combinación con el lodo (se desprecia el poder calorífico que podría aportar el lodo, puesto a que la cantidad de sólidos del mismo es mínima), para comparar posteriormente con los niveles de Energía obtenidos en el proceso y finalmente observar las ganancias de Energía que se obtuvieron. Esta información se pudo visualizar en la **Tabla 24** y en ella se aprecia que al final del proceso se obtuvieron ganancias de Nivel de Energía entre 11.75 – 23.73KJ, lo que es 16,19KJ de ganancia de Energía en promedio por cada 0,011kg de raquis tratado en promedio, lo cual demuestra una valorización del residuo. Estas diferencias de Nivel de Energía inicial y posterior al tratamiento, se pueden observar gráficamente en la **Figura 39**.

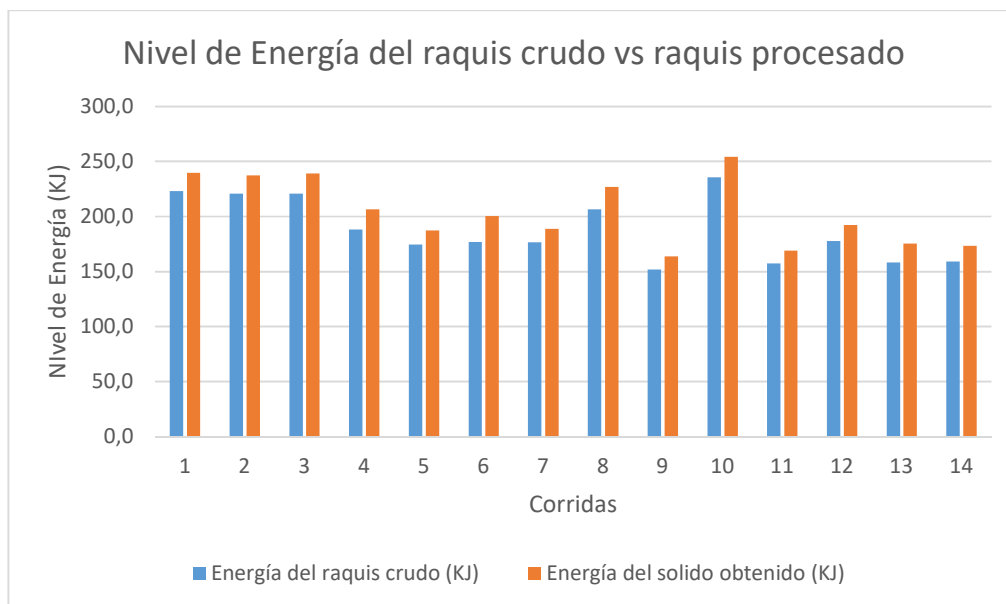
Tabla 23. Comparación entre carbón fijo del raquis crudo y el obtenido mediante HTC

% Carbón Fijo Raquis crudo	% Carbón Fijo obtenido en HTC	% Incremento
11,86	21,01	43,54
11,86	21,25	44,20
11,86	21,85	45,72
11,86	23,20	48,89
11,86	21,02	43,58
11,86	26,34	54,97
11,86	20,59	42,40
11,86	23,26	49,02
11,86	21,47	44,75
11,86	21,59	45,07
11,86	21,18	43,99
11,86	21,90	45,85
11,86	24,09	50,77
11,86	22,36	46,96

Tabla 24. Comparación de niveles de Energía inicial y final

Raquis crudo + sólido del lodo inicial, en kg	Cantidad base de Raquis crudo para comparación, en kg (a)	PCS del raquis crudo, en KJ/kg (b)	Energía del raquis crudo, en KJ (a*b)	Sólido obtenido después de tratamiento, en Kg (c)	PCS obtenido, en KJ/kg (d)	Energía del sólido obtenido, en KJ (c*d)	Ganancia en Nivel de Energía, en KJ
0,01576	0,0131	17000	223,3664	0,0131	18236,2	239,61	16,24
0,01576	0,0130	17000	220,6957	0,0130	18284,8	237,37	16,68
0,01576	0,0130	17000	220,8096	0,0130	18401,4	239,01	18,20
0,01576	0,0111	17000	188,0761	0,0111	18667,0	206,52	18,44
0,01576	0,0103	17000	174,6308	0,0103	18238,9	187,36	12,73
0,01576	0,0104	17000	176,8374	0,0104	19281,0	200,56	23,73
0,01576	0,0104	17000	176,613	0,0104	18154,6	188,61	12,00
0,01576	0,0122	17000	206,6129	0,0122	18678,5	227,01	20,40
0,01576	0,0089	17000	151,9324	0,0089	18326,6	163,79	11,86
0,01576	0,0139	17000	235,6778	0,0139	18351,1	254,41	18,73
0,01576	0,0093	17000	157,3282	0,0093	18269,6	169,08	11,75
0,01576	0,0104	17000	177,582	0,0104	18412,0	192,33	14,75
0,01576	0,0093	17000	158,3091	0,0093	18840,8	175,45	17,14
0,01576	0,0094	17000	159,392	0,0094	18501,3	173,47	14,08
PROMEDIO	0,011			0,011			16,19

Figura 39. Niveles de Energía del raquis crudo y el raquis procesado



De igual forma, es importante establecer el % de raquis teórico requerido para procesar y obtener una cantidad determinada de hidrocarbón mediante el tratamiento hidrotérmico. El indicador es el siguiente:

$$\% \text{ de raquis requerido} = \frac{\text{Ton de raquis a procesar}}{\text{Ton de raquis producidos al día}} * 100$$

Los siguientes son datos de producción dados por la empresa Palmaceite:

Tabla 25. Datos de producción por Tonelada de Racimo de Fruta Fresca (TonRFF)

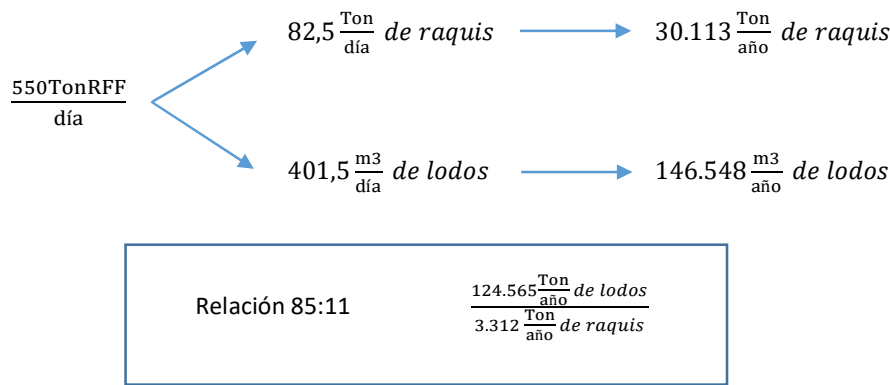
*En Palmaceites se procesan: 550 TonRFF/día	
Producción raquis: 150 kg/TonRFF	Producción lodos: 0,73 m ³ /TonRFF
Producción raquis día: 82,5 Ton/día	Producción lodos día: 401,5 m ³ /día
Producción anual de Raquis: 30113 Ton/año	Producción anual de lodos: 146548 m ³ /año

*información año 2018

De acuerdo a los datos de producción aportados por la empresa, se tiene que al día se generan 82,5Ton/día de raquis y en el proceso del laboratorio, de un total de 100 gramos, se probó con un 11% de raquis (11 gramos). Es por ello que al considerar cuánto es un 11% del total de raquis producido al día, esto es 9.1 toneladas de raquis que se usaría para obtener el hidrocarbón y por consiguiente son 9.1 toneladas (9075kg) de raquis que se evitarían enviar a relleno sanitario o que

se evitarían que se pierdan en sitio por acumulación, emanando gases de efecto invernadero. El raquis cuando es acumulado en Planta, envía a la atmósfera unos 245 tCO₂eq/TonRFF².

En cuanto a la comparación entre el lodo y el raquis a utilizar en la obtención del hidrocarbón, la relación que se requiere es 85:11, siendo 85% de lodo y 11% de raquis. De acuerdo a los datos de producción de cada uno, se puede evidenciar que el raquis es quien sería el reactivo límite, dado a que:



De acuerdo a todos los anteriores resultados, la región de trabajo se recomienda en 200 – 225 °C de Temperatura, 60 – 90 minutos de Tiempo de operación y Agitación fijada en 1000 rpm. Esto dado a que, a valores mayores de 200 °C y Tiempos mayores de 60 minutos con agitación alta, se tiene un aumento considerable el Nivel de Energía. En estas condiciones, los mayores niveles de Energía que se obtuvieron fueron de 252 – 255 KJ, así como las ganancias de energía comparado con el raquis crudo fueron de 16KJ en promedio por cada 0,11kg de raquis procesado, indicando con esto que el proceso realiza efectivamente un tratamiento del residuo, valorizándolo, puesto a que con las nuevas características del producto resultante (hidrocarbón) es posible utilizar como fuente energética, además de evitar impactos ambientales que trae consigo la disposición inadecuada de raquis crudo o la pérdida de este valioso material orgánico una vez es dispuesto en rellenos sanitarios. Así mismo es de resaltar que la utilización de lodos como medio disolvente que reemplaza a la cantidad de agua requerida en los tratamientos de carbonización hidrotérmica, hace que esta investigación sea diferente a otras que se han llevado a cabo con esta tecnología, además de que se le da provecho a este residuo buscándole una aplicación como lo es la generación de un hidrocarbón a partir del raquis de palma.

² Compostaje de subproductos de la agroindustria de palma de aceite en Colombia: estado del arte y perspectivas de investigación. Boletín Técnico No.31. Fedepalma - Cenipalma

8. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y su respectivo análisis durante las etapas ejecutadas a lo largo de este proyecto de investigación, se puede concluir lo siguiente:

- ✓ En la Etapa 1 se definió que en el proceso de carbonización hidrotérmica del raquis y lodo, tiene influencia significativa el catalizador Hidróxido de Sodio (NaOH).
- ✓ Los mayores valores de Rendimiento y Poder Calorífico Superior se logran cuando fue usado el catalizador Hidróxido de Sodio, puesto que, en Rendimiento, se logró alcanzar valores máximos de 63% en comparación con el Ácido Acético donde su mejor valor de Rendimiento fue de 44%. Para Poder Calorífico pasa de forma similar, donde para el Hidróxido de Sodio el rango se sitúa entre 17200 – 19300 KJ/kg y para el Ácido Acético el rango se encuentra entre 14800 – 15500 KJ/kg.
- ✓ En las mezclas donde no se encuentra presente ninguno de los catalizadores (Concentración de catalizador cero), los máximos valores de Nivel de Energía se encuentran en el rango de 57 - 108KJ indicando la importancia de la presencia del catalizador, pues en mezcla con 4% de Concentración de NaOH los Niveles de Energía obtenidos (a condiciones Temperatura: 200°C, Tiempo: 60min y Agitación: 800rpm), se encuentran en el rango de 155-177KJ como máximos valores.
- ✓ La mezcla óptima encontrada de Concentración de Raquis, Lodo y Catalizador (NaOH) es de 11% de Raquis, 85% de lodo de proceso y 4% de catalizador.
- ✓ En la Etapa 2, en el análisis de varianza de los parámetros de proceso considerados, se encontró los factores tres factores interactúan (Temperatura, Tiempo, Agitación) y siguen un comportamiento no lineal (función Cobb-Douglas).
- ✓ El proceso hidrotérmico del conjunto raquis-lodos-catalizador para la obtención de hidrocarbón, es mejor en condiciones de operación de altas Temperaturas (200°C o mayor), alto Tiempo de proceso (60 minutos o más) y alta Agitación (1000 rpm).
- ✓ El tratamiento llevado a más de 200°C de Temperatura y a más de 60 minutos de Tiempo de proceso, lleva a aumentar el Nivel de Energía del hidrocarbón a obtener.
- ✓ De acuerdo a la comparación entre Carbón Fijo inicial del raquis crudo y el Carbón Fijo resultante del proceso hidrotérmico, se puede observar que hay un aumento considerable, del orden del 54,97% como mayor dato conseguido. Evidenciando con esto que el proceso efectivamente realiza la fijación de carbono requerido para maximizar el valor de Poder Calorífico Superior y derivar en la producción de un combustible apropiado para fines energéticos.
- ✓ El lodo de proceso utilizado como medio disolvente, puede reemplazar el agua a utilizar en un tratamiento de Carbonización Hidrotérmica, esto debido a los resultados satisfactorios

conseguidos, situación contribuye a disminuir, por ejemplo, los impactos ambientales provocados por el uso de agua en estos procesos.

- ✓ Según los resultados en general, la región de operación teórica se recomienda en Temperaturas: 200°C – 225 °C, Tiempos de proceso: 60 – 90 minutos y Agitación fijada en 1000 rpm. A estas condiciones se pueden llegar a obtener Niveles de Energía del orden de 252 – 255KJ.
- ✓ Las ganancias de energía comparado con el raquis crudo fueron de 16KJ en promedio por cada 0,11kg de raquis procesado, indicando con esto que el proceso realiza efectivamente la valorización del residuo, ya que las nuevas características del producto resultante (hidrocarbón) posibilita su uso como fuente energética, además de evitar impactos los ambientales que trae consigo la disposición inadecuada de raquis crudo o la pérdida de este valioso material orgánico una vez es dispuesto en rellenos sanitarios.

9. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

Se recomienda hacer nuevos experimentos explorando dentro de la región de operación establecida con el fin de encontrar un óptimo de operación que maximice aún más las características del hidrocarbón obtenido en el proceso.

Así mismo, se sugiere realizar caracterización fisicoquímica tanto al hidrocarbón, como a la fase líquida generada en el proceso, conociendo de esta manera la composición real de cada uno, para poder comparar con carbones y combustibles actuales y por supuesto definir sus potenciales usos. La fase gaseosa, también conviene su caracterización con el objeto de establecer el mejor tratamiento al que debe someterse para evitar emisiones contaminantes al ambiente.

Dado que se obtuvo buenos resultados con la fijación del carbono realizando la combinación de Raquis-lodos, se sugiere realizar un estudio de la cinética de este proceso.

Se recomienda calcular los requerimientos energéticos del proceso hidrotérmico utilizado, la materia prima a tratar y los insumos necesarios, con el fin de estimar indicadores ambientales como el análisis de ciclo de vida o huella de carbono.

10. REFERENCIAS

1. C.I. Acepalma S.A. (2016). **25 años acompañando la inserción de la agroindustria de la palma de aceite colombiana en los mercados internacionales.** *Revista Palmas*; 37(4): 7.
2. Parshetti, G. K., Quek, A., Betha, R., & Balasubramanian, R. (2014). **TGA–FTIR investigation of co-combustion characteristics of blends of hydrothermally carbonized oil palm biomass (EFB) and coal.** *Fuel Processing Technology*; 118: 228-234.
3. Jamari, S. S., & Howse, J. R. (2012). **The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch.** *Biomass and Bioenergy*; 47: 82-90.
4. Salomón, M., Gomez, M. F., & Martin, A. (2013). **Technical polygeneration potential in palm oil mills in Colombia: A case study.** *Sustainable Energy Technologies and Assessments*; 3: 40-52.
5. Arrieta, F. R. P., Teixeira, F. N., Yáñez, E., Lora, E., & Castillo, E. (2007). **Cogeneration potential in the Columbian palm oil industry: Three case studies.** *Biomass and Bioenergy*; 31(7): 503-511.
6. Torres, R., Acosta, Á., & Chinchilla, C. (2004). **Proyecto comercial de compostaje de los desechos agroindustriales de la palma aceitera.** *Revista Palmas*; 25(especial,): 377-387.
7. Chin, M. J., Poh, P. E., Tey, B. T., Chan, E. S., & Chin, K. L. (2013). **Biogas from palm oil mill effluent (POME): Opportunities and challenges from Malaysia's perspective.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 26: 717-726.
8. Kong, S. H., Loh, S. K., Bachmann, R. T., Rahim, S. A., & Salimon, J. (2014). **Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges.** *Renewable and sustainable energy reviews*; 39: 729-739.
9. Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., Chen, Z., & Yoshikawa, K. (2014). **Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment.** *Applied Energy*; 131: 345-367.
10. Cantrell, K., Ro, K., Mahajan, D., Anjom, M., & Hunt, P. G. (2007). **Role of thermochemical conversion in livestock waste-to-energy treatments: obstacles and opportunities.** *Industrial & engineering chemistry research*; 46(26): 8918-8927.
11. Novianti, S., Nurdawati, A., Zaini, I. N., Prawisudha, P., Sumida, H., & Yoshikawa, K. (2015). **Low-potassium Fuel Production from Empty Fruit Bunches by Hydrothermal Treatment Processing and Water Leaching.** *Energy Procedia*; 75: 584-589.
12. Nurdawati, A., Novianti, S., Zaini, I. N., Nakhshinieva, B., Sumida, H., Takahashi, F., & Yoshikawa, K. (2015). **Evaluation of Hydrothermal Treatment of Empty Fruit Bunch for Solid Fuel and Liquid Organic Fertilizer Co-Production.** *Energy Procedia*; 79: 226-232.
13. Reza, M. T., Lynam, J. G., Uddin, M. H., & Coronella, C. J. (2013). **Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics.** *Biomass and Bioenergy*; 49: 86-94.
14. Déniel M., Haarlemmer G., Roubaud A., Weiss-Hortala E., Fages J. (2016). **Energy valorisation of food processing residues and model compounds by hydrothermal liquefaction.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 54: 1632-1652.

15. Zhao, P., Shen, Y., Ge, S., & Yoshikawa, K. (2014). **Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization.** *Energy Conversion and Management*; 78: 815-821.
16. Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). **Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization.** *Fuel*; 103: 943-949.
17. Thi Phuong Thuy Pham, Rajni Kaushik, Ganesh K. Parshetti, Russell Mahmood, Rajasekhar Balasubramanian. (2015). **Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions.** *Waste Management*; 38: 399-408 (400).
18. Sabio E., Álvares-Murillo A., Román S., Ledesma B. (2016). **Conversion of tomato-peel waste into solid fuel by hydrothermal carbonization: Influence of the processing variables.** *Waste Management*; 47: 122-132.
19. Abdullah, N., & Gerhauser, H. (2008). **Bio-oil derived from empty fruit bunches.** *Fuel*; 87(12): 2606-2613.
20. Hrnčič, M. K., Kravanja, G., & Knez, Ž. (2016). **Hydrothermal treatment of biomass for energy and chemicals.** *Energy*; 116: 1312-1322.
21. Kubilay T., Karagoz S., Bektas S. (2014). **A review of hydrothermal biomass processing.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 40: 673-687.
22. Lu, X., Jordan, B., & Berge, N. D. (2012). **Thermal conversion of municipal solid waste via hydrothermal carbonization: comparison of carbonization products to products from current waste management techniques.** *Waste Management*; 32(7): 1353-1365.
23. Singh Kambo H., Dutta A. (2015). **A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 45: 369-378.
24. Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R., & Berge, N. D. (2013). **Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose.** *Bioresource Technology*; 138: 180-190.
25. Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). **Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches.** *Bioresource Technology*; 135: 683-689.
26. Li, L., Flora, J. R., Caicedo, J. M., & Berge, N. D. (2015). **Investigating the role of feedstock properties and process conditions on products formed during the hydrothermal carbonization of organics using regression techniques.** *Bioresource Technology*; 187: 263-274.
27. Novianti, S., Biddinika, M. K., Prawisudha, P., & Yoshikawa, K. (2014). **Upgrading of palm oil empty fruit bunch employing hydrothermal treatment in lab-scale and pilot scale.** *Procedia Environmental Sciences*; 20: 46-54.
28. Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M. M., & Antonietti, M. (2009). **Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations.** *The Journal of Physical Chemistry C*; 113: 9644-9654.
29. Cao, X., Ro, K. S., Chappell, M., Li, Y., & Mao, J. (2011). **Chemical structures of swine-manure chars produced under different carbonization conditions investigated by advanced solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.** *Energy & Fuels*; 25: 388-397.

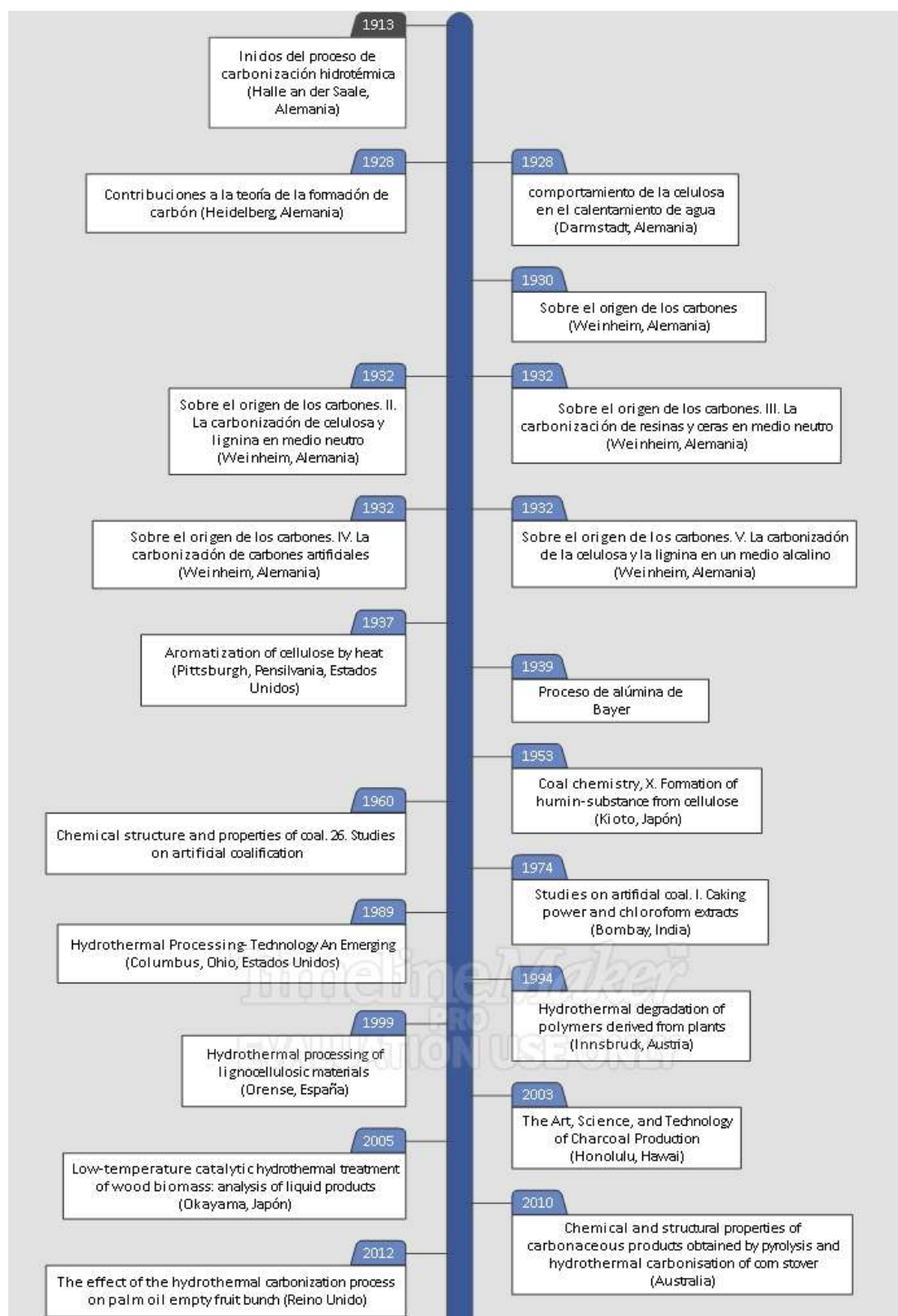
30. Fuertes, A. B., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., ... & Macías, F. (2010). **Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover.** *Soil Research*; 48: 618-626.
31. Hwang, I. H., Aoyama, H., Matsuto, T., Nakagishi, T., & Matsuo, T. (2012). **Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water.** *Waste Management*; 32: 410-416.
32. Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2012). **Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 51: 9023-9031.
33. Román, S., Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Ledesma, B., & González, J. F. (2012). **Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass.** *Fuel Processing Technology*; 103: 78-83.
34. Hoekman, S. K., Broch, A., & Robbins, C. (2011). **Hydrothermal carbonization (HTC) of lignocellulosic biomass.** *Energy & Fuels*; 25: 1802-1810.
35. Gómez, A. (2008). **Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite.** *Kassel University Press GmbH*, p.7.
36. González, A., & Jiménez, I., & Rodríguez Susa, M., & Restrepo, S., & Gómez, J. (2008). **Biocombustibles de segunda generación y Biodiesel: Una mirada a la contribución de la Universidad de los Andes.** *Revista de Ingeniería*, (28), 70-82.
37. Pérez, M. G., & Nuñez, J. A. G. **Nuevos conceptos para biorrefinerías de aceite de palma.** *Revista Palmas* (2013), 34, 66-84.
38. Benjumea, P., Agudelo, J., & Corredor, L. (2016). **Biodiesel de aceite de palma: una alternativa para el desarrollo del país y para la autosuficiencia energética nacional.** *Revista Facultad de Ingeniería*, (28), 50-61
39. Avellaneda Vargas, F. A. (2010). **Producción y caracterización de biodiesel de palma y de aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal.** Tesis. Universitat Rovira i Virgili.
40. Consultado en: <http://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>.
41. Cujia, G., & Bula, A. (2010). **Potencial obtención de gas de síntesis para la producción de metanol a partir de la gasificación de residuos de palma africana.** *Interciencia*, 35(2).
42. Urueta, U., & Juan, C. (2015). **Direccionamiento estratégico de plantas extractoras de aceite de palma** (No. L-0982). Juan Carlos Urueta Urueta.
43. Ramírez, C., Nidia, E., Garzón, G., Edna, M., Silva, R., Ángela, S.,... & Edgar, E. (2011). **Caracterización y manejo de subproductos del beneficio del fruto de palma de aceite** (Boletín técnico No.30). Centro de Investigación en Palma de Aceite, Cenipalma [Colombia].
44. Gómez Bilbao, J. A. (2016). **Caracterización y Evaluación del Tratamiento de Agua y Efluentes Generados en el Proceso de Extracción de Aceite de Palma en la Empresa Palmar del Río** (Doctoral dissertation, Universidad Internacional SEK).

45. Hadli, J. (2013). **Cero lagunas: una tecnología totalmente ecológica para el tratamiento de efluentes en las plantas de beneficio, asequible y rentable.** *Revista Palmas*, 34, 155-159.
46. Ortega, R. D., & Suárez, J. C. V. (2013). **Efecto de la variación de la carga orgánica en el desempeño de un reactor Uasb (upflow anaerobic sludge blanket) tratando efluentes de una planta extractora de aceite de palma.** *Revista Ambiental Agua, Aire y Suelo*, 4(1).
47. Area, María C, Ojeda, Sergio A, Barboza, Olga M, Bengoechea, Dora I, & Felissia, Fernando E. (2010). **Tratamientos aplicables para la reducción de la DQO recalcitrantede efluentes de pulpados quimimecánicos y semiquímicos (revisión).** *Revista de Ciencia y Tecnología*, (13) Recuperado en 19 de junio de 2018, de http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1851-75872010000100001&lng=es&tlng=pt.
48. Jaimes, W. A., Rocha, S., Vesga, J. N., & Kafarov, V. (2012). **Análisis termodinámico del proceso real de extracción de aceite de palma africana.** *Prospectiva*, 10(1), 61-70.
49. Gómez Vanegas, N. A. (2016). **Aprovechamiento del subproducto lignocelulósico raquis, procedente de la extracción de aceite de palma para la producción de bioetanol.** Tesis.
50. Bergius F, Specht H (1913) **‘Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle.’** (Verlag, Wilhelm Knapp: Halle an der Saale, Germany).
51. Bergius, F. (1928). **Beeiträge zur Theorie der Kohleentstehung.** *Naturwissenschaften*, 16(1), 1-10.
52. Berl, E., & Schmidt, A. (1928). **Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 461(1), 192-220.
53. Berl, E., Schmidt, A., & Koch, H. (1930). **Über die Entstehung der Kohlen.** *Angewandte Chemie*, 43(47), 1018-1019.
54. Berl E, Schmidt A (1932) **Über die entstehung der kohlen. II. Die inkohlung von cellulose und lignin in neutralem medium.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **493**, 97–123. doi:[10.1002/jlac.19324930106](https://doi.org/10.1002/jlac.19324930106)
55. Berl, E., & Schmidt, A. (1932). **Über die Entstehung der Kohlen. III. Die Inkohlung von Harzen und Wachsen in neutralem Medium.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 493(1), 124-135.
56. Berl, E., & Schmidt, A. (1932). **Über die Entstehung der Kohlen. IV. Die Verschwelung der künstlichen Kohlen.** *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 493(1), 135-152.
57. Berl, E., & Schmidt, A. (1932). **Über die Entstehung der Kohlen. V. Die Inkohlung von Cellulose und Lignin in alkalischem Medium.** *European Journal of Organic Chemistry*, 496(1), 283-303.
58. Smith, R. C., & Howard, H. C. (1937). **Aromatization of cellulose by heat.** *Journal of the American Chemical Society*, 59(2), 234-236.
59. Funasaka, W., & Yokokawa, C. (1953). **Coal chemistry, X. Formation of humin-substance from cellulose.** *J. Chem. Soc. Japan*, 56, 34-36.
60. Schuhmacher, J. P., Huntjens, F. J., & Vankrevelen, D. W. (1960). **Chemical structure and properties of coal. 26. Studies on artificial coalification.** *Fuel*, 39(3), 223-234.
61. Khemchandani, G. V., Ray, T. B., & Sarkar, S. (1974). **Studies on artificial coal. I. Caking power and**

- chloroform extracts. *Fuel*, 53(3), 163-167.
62. Stambaugh, E. P. (1989). **Hydrothermal processing—An emerging technology.** *Materials & Design*, 10(4), 175-185.
 63. Bobleter, O. (1994). **Hydrothermal degradation of polymers derived from plants.** *Progress in polymer science*, 19(5), 797-841.
 64. Garrote, G., Dominguez, H., & Parajo, J. C. (1999). **Hydrothermal processing of lignocellulosic materials.** *European Journal of Wood and Wood Products*, 57(3), 191-202.
 65. Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). **The art, science, and technology of charcoal production.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
 66. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T., & Kishimoto, T. (2005). **Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products.** *Chemical Engineering Journal*, 108(1-2), 127-137.
 67. Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C., & Zeng, G. (2018). **A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 223-247.
 68. Parshetti, G. K., Liu, Z., Jain, A., Srinivasan, M. P., & Balasubramanian, R. (2013). **Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal.** *Fuel*, 111, 201-210.
 69. He, C., Giannis, A., & Wang, J. Y. (2013). **Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: hydrochar fuel characteristics and combustion behavior.** *Applied Energy*, 111, 257-266.
 70. Danso-Boateng, E., Shama, G., Wheatley, A. D., Martin, S. J., & Holdich, R. G. (2015). **Hydrothermal carbonisation of sewage sludge: effect of process conditions on product characteristics and methane production.** *Bioresource technology*, 177, 318-327.
 71. Peng, C., Zhai, Y., Zhu, Y., Xu, B., Wang, T., Li, C., & Zeng, G. (2016). **Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics.** *Fuel*, 176, 110-118.
 72. Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). **A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials.** *Renewable and sustainable energy reviews*, 16(5), 3065-3083.
 73. **D3175 – 17. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke.** *ASTM Standards*.
 74. **D3174 – 12. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal.** *ASTM Standards*.
 75. **D3172 – 13. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.** *ASTM Standards*.
 76. Demirbaş, A. (1997). **Calculation of higher heating values of biomass fuels.** *Fuel*, 76(5), 431-434.

ANEXOS

Línea del tiempo de las investigaciones sobre Carbonización hidrotérmica (HTC):



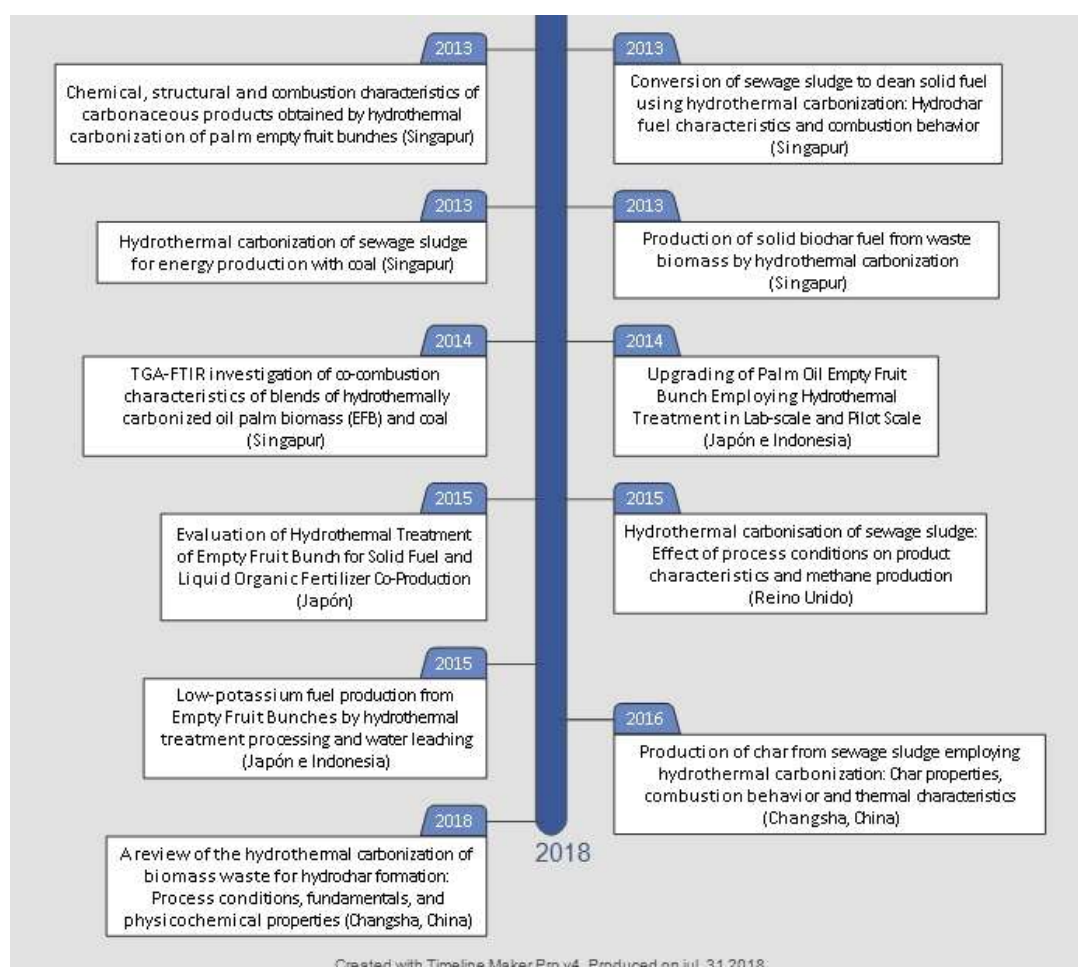


Tabla de seguimiento para conocer el % de sólido contenido en el lodo utilizado en las pruebas:

Seguimiento Secado de lodo					
Muestra	Vacío (W_0)	Lectura 1 (W_1)	Lectura 2 (W_2)	Diferencia (W_2-W_0)	Porcentaje
1	92,092	92,871	92,8597	0,7677	5,12%
2	80,7461	81,56	81,5495	0,8034	5,36%
3	87,8852	88,791	88,7846	0,8994	6,00%
4	89,0869	89,8929	89,8775	0,7906	5,27%
5	92,1185	92,9467	92,9345	0,816	5,44%
6	80,4938	81,3015	81,2938	0,8	5,33%
7	88,675	89,5735	89,5623	0,8873	5,92%
8	81,5421	82,404	82,387	0,8449	5,63%
9	88,3911	89,2878	89,2748	0,8837	5,89%
10	88,2101	89,0548	89,0453	0,8352	5,57%
Promedio contenido sólido					5,6%